PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ORGAN CHEMICZNEGO INSTYTUTU BADAWCZEGO I POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO
WYDAWANY Z ZASIŁKIEM WYDZIAŁU NAUKI MINISTERSTWA WYZNAŃ RELIGIJNYCH I OŚWIECENIA PUBL.

ROCZNIK XIV — 20 MARCA 1930 — ZESZYT 6

REDAKTOR: PROF. DR. KAZIMIERZ KLING — SEKRETARZ: DR. LECH SUCHOWIAK

Z prac nad ustaleniem własności i metod badania polskich smół drogowych.

Aperçu des travaux sur l'établissement des méthodes de recherches et des propriétés des goudrons polonais pour les routes.

M. MĄCZYŃSKI i W. SKALMOWSKI

Dział Przemysłu Nieorganicznego Chemicznego Instytutu Badawczego. [1]).

(Nadeszło 10 lutego 1930).

Komunikat 17.

Obszerna dyskusja nad kwestją smół i asfaltów drogowych na II Kongresie Drogowym wykazała ogromną, prawie chaotyczną, różnorodność pojęć, wymagań i produktów, która w tej dziedzinie panuje.

Skutkiem takiego stanu rzeczy liczne dotychczas zrobione próby terenowe, tracą ogromnie na wartości, gdyż brak jest jednolitego kryterjum, które pozwoliłoby osądzić i porównywać między sobą używane produkty. Nic też dziwnego, że w uchwalonych wnioskach Kongres domagał się jaknajrychlejszego ustalenia norm. Czyniąc zadość powyższym wymaganiom, Chemiczny Instytut Badawczy zajął się opracowaniem projektu norm, które wraz z analogicznym projektem Drogowego Instytutu Badawczego przy Politechnice Warszawskiej stanowiły substrat do dyskusji na Konferencjach inicjowanych przez D. I. B. W konferencjach tych brali udział zarówno producenci jak i konsumenci smół, oraz przedstawiciele D.I.B. i Ch. I. B. Wyłonione w czasie tych dyskusyj dezyderaty i materjały, zostały po opracowaniu wciągnięte w redagowany projekt norm, dając w rezultacie elaborat dość gruntownie i wszechstronnie opracowany. W niniejszym artykule przedstawimy całokształt tych prac wraz z motywacją i krytycznemi uwagami.

Aby temu zadaniu jaknajlepiej sprostać, przejdziemy tutaj punkt po punkcie ustalony tekst norm, opatrując odnośne ustępy komentarzami.

NORMY WŁASNOŚCI I ZNORMALIZOWANE METODY BADAŃ POLSKICH SMÓŁ DROGOWYCH.

Smoły otrzymywane przy suchej dystylacji węgla kamiennego w koksowniach lub gazowniach i odpowiednio przerobione dla celów drogowych noszą nazwę smół drogowych.

W zastosowaniu do potrzeb drogowych uwzględnia się następujące gatunki smół drogowych i preparatów smołowych:

1. Smoła Nr. I do użytku powierzchniowego.
2. Smoła Nr. II do użytku wgłębnego.
3. Mieszanki smołowe (smoły stabilizowane) z domieszką bitumów, czyli asfaltów naftowych lub naturalnych.
4. Emulsje smołowe.

Własności i znormalizowane metody badań opisane poniżej w rozdziale I dotyczą smoły drogowej Nr. I do użytku powierzchniowego i smoły drogowej Nr. II do użytku wgłębnego.

ROZDZIAŁ I.

A. Normy własności.

Normy własności Polskich Smół Drogowych podaje tablica Nr. I.

B. Metody badań.

I. Sposoby pobierania próbek.

Pobieranie próbek ma na celu uzyskanie pewnej ilości produktu o średnich własnościach całości przedłożonego materjału.

[1]) Praca wykonana na zlecenie Departamentu IV Min. Rob. Publ. przez Dział Przemysłu Nieorganicznego Chem. Inst. Bad. łącznie z Drogowym Instytutem Badawczym przy Politechnice Warszawskiej. W pracach tych brał również udział z Działu Węglowego Chem. Inst. Bad. p. H. Narkiewicz.

TABLICA Nr. I.

NORMY WŁASNOŚCI POLSKICH SMÓŁ DROGOWYCH DO UŻYTKU POWIERZCHNIOWEGO I WGŁĘBNEGO.

L.p.	Wyszczególnienie	Smoła Nr. I. do użytku pow.	Smoła Nr. II. do użytku wgłęb.	Tolerancja
1	Gęstość przy 25°C do	1,220	1,235	± 0,002
2	Woda wagowo do .	0,05%	0,5%	± 0,05
3	Dystylaty (oleje lekkie wraz z wodą) do 170°	1%	1%	—
4	Dystylaty (oleje średnie) od 170—270° wagowo.	12—17%	8—16%	—
5	Dystylaty (oleje ciężkie) od 270°—300° wagowo	4—12%	6—12%	—
6	Dystylaty (oleje antracenowe) od 300°—350° wagowo . . .	14—27%	6—16%	—
7	Pak pozostały wagowo	55—65% pkt. zmięk. 60—75° wg. Kr. Sarnowa	55—65% pkt. zmięk. 60—75° wg. Kr. Sarnowa	Suma strat przy dystylacji 1%
8	Fenole objętościowo do	4%	4%	± 1%
9	Naftalen wagowo do	4%	4%	± 1%
10	Antracen surowy wagowo do	3%	3%	± 1%
11	Węgiel wolny wagowo	5—16%	5—18%	± 0,5%
12	Wiskoza wg. Hutchinson'a sekund	3—15	20—100	—
13	Popiół wagowo . .	0,5%	0,5%	± 0,1%
14	Temperatura zapłonienia	—	—	—

Próbki pobrane nie powinny się stykać z ciałami obcemi i nie powinny być nimi zanieczyszczane. Dlatego też i naczynia przeznaczone do przechowywania próbek winne być suche i czyste.

Po pobraniu próbek, naczynia należy szczelnie zamykać i dla łatwego ustalenia pochodzenia próbki zaopatrzyć w etykiety.

Próbki, o ile to tylko jest możliwe, pobrać na miejscu fabrykacji, aby można je było zbadać przed wysłaniem transportu, w przeciwnym razie pobierać na miejscu przeznaczenia, przy odbiorze dostawy.

Próbki w ilości około 5 *kg* każdą należy przechowywać i przesyłać w blaszankach o możliwie szerokich szyjkach i szczelnem zamknięciu.

Pobierający winien przechowywać u siebie próbkę identyczną z przesłaną do zbadania.

Naczynie służące do przesyłania próbki winno być zaopatrzone w etykietę.

Po pobraniu próbki należy sporządzić protokół pobrania.

a) pobieranie próbek z beczek.

Przy dostawie smół w beczkach, próbki pobiera się postępując ściśle według niżej podanych punktów.

1. Beczkę należy kilkakrotnie przetoczyć w obu kierunkach, następnie obrócić ją na jedno, potem na drugie dno i ustawić czopem do góry.

2. Beczkę należy możliwie szybko odszpuntować.

3. Z otwartej beczki pobiera się próbkę przez powolne zanurzenie aż do dna rury zaopatrzonej zamknięciem według załączonego szkicu.

4. Pobraną próbkę należy zlać do odpowiedniego naczynia.

5. Przyrząd do pobrania próbek jak i naczynie winny być czyste i suche.

6. Przy dostawach wagonowych w beczkach pobiera się próbki z każdej dziesiątej beczki i zlewa do wspólnego dla każdego wagonu naczynia a po wymieszaniu odlewa próbkę 5 *kg* przeznaczoną do analizy, oraz drugą identyczną jako dowodową.

7. Naczynie służące do przesłania próbki, po pobraniu zamyka się szczelnie i plombuje lub pieczętuje. Przygotowaną w powyższy sposób próbkę zaopatruje się w etykietę z następującemi danemi: a) Nr. naczynia, b) adresat, c) Nr. wagonu, listu przewozowego i ewentualnie beczek, oraz ciężar przesyłki, d) miejsce i data pobrania.

8. Po wzięciu próbki z danego wagonu sporządza się protokół pobrania w którym należy podać: a) Nr. naczynia, b) adresata, c) pochodzenie (firma), d) miejsce pobrania, e) Nr. wagonu, listu przewozowego i ewentualnie beczek, f) sposób pobrania, g) datę pobrania, h) nazwisko pobierającego i własnoręczne podpisy pobierającego i świadków, protokół ten należy przesłać wraz z próbką. Odpis jego zachowuje u siebie adresat.

9. W razie deszczu lub wiatru z pyłem, należy zabezpieczyć przed niemi tak przyrząd jak i pobraną próbkę.

10. Po pobraniu próbki z jednego wagonu należy przyrząd do pobierania rozebrać, dokładnie wymyć i wysuszyć.

b) Pobieranie próbek ze zbiorników i cystern.

Przy pobieraniu próbek z większych zbiorników i cystern postępuje się podobnie, jak przy pobieraniu próbek z beczek, odpada jedynie mieszanie smoły w zbiorniku (punkt 1). Do pobierania próbek używa się przyrządu analogicznego do opisanego w punkcie 3 — jedynie o większych wymiarach (patrz rysunek 1 typ II).

Przyrząd ma być tej długości, aby przy zanurzeniu sięgał do dna zbiornika.

Przygotowanie, wysyłanie pobranych próbek i sporządzenie protokołu jak pod a) pkt. 7, 8.

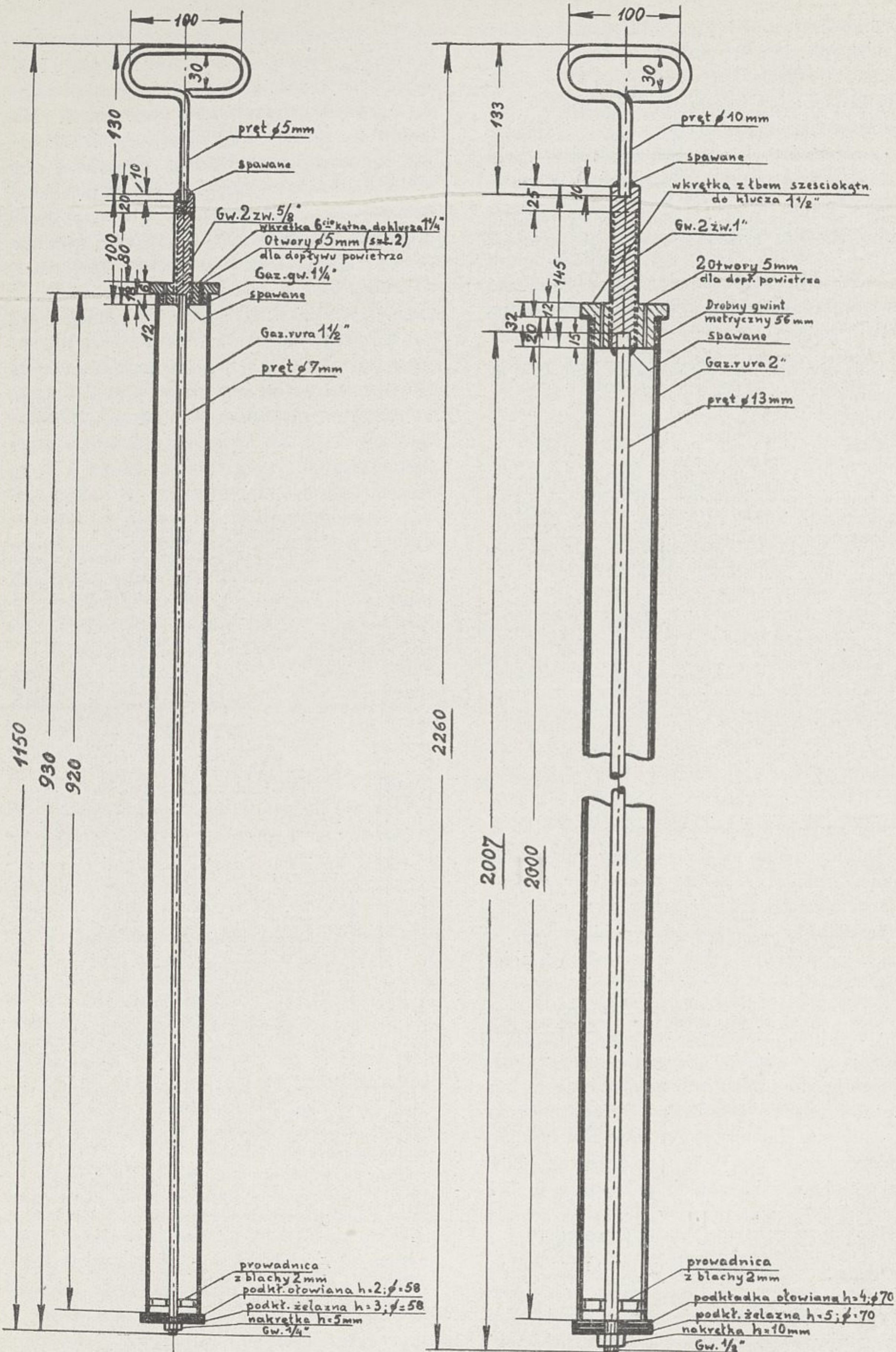
c) Sposób użycia przyrządu do brania próbek smoły.

Aparat do brania próbek smoły (rys. 1) składa się z następujących części:

1) z rury żelaznej odpowiedniej długości,

2) z zamknięcia składającego się z płytki metalowej z uszczelką,

3) pręta żelaznego z rękojeścią uruchomiającego zamknięcie.



typ I. Rys. 1. typ II.

Przy braniu próbek należy odkręcić śrubę o parę obrotów, tak, aby po wsunięciu pręta żelaznego w głąb rury dolny koniec rury był otwarty. Przyrząd zanurza się powoli do beczki, uważając, aby zanurzanie nie było szybsze, niż wypełnianie się rury pobieraną smołą. Gdy już koniec przyrządu dotknie dna rury, zakręca się śrubę zamykającą aż do końca i wyciąga aparat z beczki (lub zbiornika). Dolny koniec przyrządu wstawia się do odpowiedniego naczynia i otwiera powoli, uważając, aby wypływająca smoła ciekła bez pryskania do podstawionego naczynia.

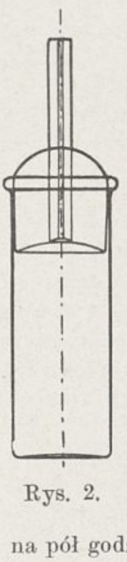
Celem wyczyszczenia przyrządu odkręca się dolną śrubkę, zdejmuje z pręta płytkę zamykającą i wysuwa pręt.

Opis czynności przy pobieraniu próbek może zawierać tylko ogólne wskazówki i opis potrzebnych przyrządów, sama czynność pobierania próbek jest rzeczą dość trudną, a dobre jej wyniki zależą w dużej mierze od sumienności pobierającego. W tym też duchu zredagowano ten ustęp. Jak nasza dotychczasowa praktyka wykazała, konieczną jest rzeczą, przy pobieraniu próbek, nietylko ich staranne etykietowanie, lecz także wskazane są tutaj protokoły opisujące sposób pobrania i inne szczegóły. Również ważną rzeczą jest równoczesne pobieranie dwóch próbek, z których jedna idzie wprost do badania do organu kontrolującego dostawę, a druga zostaje zachowana u odbiorcy, jako dowodowa, w razie sporu. Dla uniknięcia wszelkich niejasności i wątpliwości obie te próbki muszą być jednocześnie przez tych samych ludzi pobrane. Co się tyczy samego sposobu czerpania próbek ze zbiorników, to kwestja ta wywołała obszerniejszą dyskusję, gdyż najwłaściwszy ze sposobów pobierania t. j. przez czerpanie, w czasie spuszczania ze zbiornika, równych ilości w równych odstępach czasu, spotkał się z energicznym sprzeciwem producentów. Motywem tego sprzeciwu była kwestja niemożności polegania na robotniku pobierającym próbę, z drugiej zaś strony niemożność pozostawienia na cały czas spuszczania lub napełniania zbiorników pracowników odpowiedzialnych. Wobec powyższych objekcyj ustalono jako sposób pobierania próbek, pobieranie zapomocą rury, czerpaka, zamykanego od spodu zapomocą odpowiedniego urządzenia. Wielkość i wymiary tych rur ustalono w dwóch typach, t. j. typ I mniejszy dla beczek i typ II większy dla cystern kolejowych. W razie gdyby zachodziła konieczność pobierania próbek ze zbiorników większych, jak cysterny, stosuje się aparat o wymiarach typu II jedynie o zwiększonej długości. Pojemność czynną czerpania we wszystkich tych rurach ustalono w ten sposób, aby chcąc zebrać ilość cieczy, potrzebną na jedną względnie dwie próbki, należało czynność czerpania powtórzyć kilkakrotnie (3—8 razy), co ułatwi pobranie materjału o własnościach idealnej średniej próbki. Prócz metody rury-czerpaka, nasuwa się tutaj jeszcze jeden sposób brania próbek, przez zastosowanie bocznej cienkiej rurki odpływowej, przy rurze dopływowej lub odpływowej przez którą smoła mogłaby wyciekać drobnemi ilościami przez cały czas napełniania lub wypróżniania odnośnego zbiornika. Sposób ten, aczkolwiek bardzo prosty, nie został przyjęty z powodu konieczności wprowadzenia przeróbek w istniejące już urządzenia.

II. Metody analityczne.

Rozpieczętowywanie i otwieranie naczyń z próbkami uskuteczniać należy bezpośrednio przed przystąpieniem do analizy. Wymieszanie zawartości naczynia, zawierającego próbkę, przed pobraniem materjału do któregokolwiek z poniżej przytoczonych oznaczeń, jest konieczne.

1. G ę s t o ś ć w s t o s u n k u d o w o d y o 25⁰ należy określać w 25⁰ areometrem cechowanym przez G. U. M. w 25⁰ o podziałce co 0,001. Współczynnik przeliczenia gęstości w innej temperaturze wynosi ±0,0007 na każdy stopień powyżej lub poniżej 25⁰. O ile określenie gęstości areometrem nastręcza trudności, należy zastosować metodę oznaczania g ę s t o ś c i p o d ł u g L u n g e'g o: Do ważenia służy piknometr cylindryczny (rys. 2) o wymiarach 76 *mm* wysokości, 27 *mm* średnicy, z korkiem szklanym szczelnie doszlifowanym z otworem w środku o ⌀ 2 *mm*. Spód korka ma być wklęsły, by umożliwić ujście pęcherzykom powietrza. Najpierw należy zważyć piknometr pusty (waga *a* gramów) następnie napełniony wodą dystylowaną w 25⁰ (*b* gramów). Po dokładnem wysuszeniu napełnia się go smołą do wysokości 2/3 objętości, wstawia do suszarki ogrzanej do około 80⁰ bez korka na pół godziny, by dać ujście pęcherzykom powietrza, poczem po ostygnięciu zamyka korkiem i waży (*c* gramów). Następnie dopełnia się wodą dystylowaną, świeżo przegotowaną o temp. 25⁰ (z dokładnością ± 0,2⁰) nasadza korek, wstawia do łaźni wodnej o temp. 25⁰ (z dokładnością ± 0,2⁰) na przeciąg 30 *min*, wyjmuje, obsusza i waży natychmiast z dokładnością do 0,0002 *g* (*d* gramów).



Rys. 2.

$$\text{Gęstość} = \frac{c-a}{(b-a)-(d-c)}$$

Oznaczanie ciężaru właściwego (t. j. ciężaru jednostki objętości) napotyka przy smołach na poważne trudności, które uniemożliwiają praktyczne stosowanie tych oznaczeń. Wobec tego przyjęto jako normę obowiązującą oznaczenie gęstości w stosunku do gęstości wody o 25⁰. Jako przyrządy do oznaczania gęstości, przyjęliśmy dla smół bardziej płynnych areometry, dla smół zaś cięższych piknometry systemu Hubbard-Carmick'a lub Lunge'go. Odnośnie do areometrów, to wobec istnienia specjalnych przepisów, obowiązujących areometry zdatne do cechowania przez G. U. M., aby już w tej dziedzinie chaosu nie wprowadzać, zastrzegliśmy tylko, aby do analiz miarodajnych stosowano areometry cechowane przez G. U. M. przy 25⁰, co daje już dostateczną gwarancję ich jakości. Odnośnie do metody piknometrycznej, to w praktyce okazał się najdogodniejszym piknometr formy gładkiego cylindra z którym obchodzenie się jest dostatecznie jasno w normach opisane.

2. Oznaczenie zawartości wody.

Wykonywać należy w wypadku, jeżeli przy dystylacji procentowa zawartość olejów lekkich wraz z wodą do 170⁰ przekroczy przepsiane granice.

Wykonanie.

Do odważonych 100 *g* badanej smoły dodaje się 100 cm^3 nasyconego wodą ksylolu, i dystyluje w kolbie szklanej dystylacyjnej na 250 cm^3 złączonej z chłodnicą wodną o długości rury wewnętrznej 80 *cm* wraz z lejem o średnicy wewnętrznej rury około 12 *mm* i o długości płaszcza wodnego około 50 *cm*. Jako odbieralnik służy naczynie (rys. 3) w formie kieliszka, którego wąska dolna część posiada objętość 5 cm^3 z podziałką co 0,05 cm^3. Przed użyciem należy odbieralnik przemyć mieszaniną chromową, starannie wyparować i wysuszyć w suszarce. Po zestawieniu aparatury oddystylowuje się frakcję aż do 180⁰. Zawartość wody odczytuje się wprost z podziałki, podającej procent wody zawartej wagowo w badanej smole ($1 cm^3 = 1\%$) i dodaje wartość strat stałych, oznaczoną osobno.



Rys. 3.

Zasadniczo ilości wody dopuszczalne w smołach drogowych są tak minimalne poniżej (0,5%), że ścisłe oznaczanie ich jest rzeczą zbyteczną, gdyż przekroczenie tej dopuszczalnej zawartości wody powoduje odrazu pienienie się i przerzucanie cieczy przy ogólnej dystylacji frakcjonowanej. Oznaczanie więc wody ścisłe, wprowadziliśmy jako obowiązujące jedynie w wypadku, gdy ilość zawartej w smole wody przekracza przepisane granice i o ile chodzi tutaj tylko o uzyskanie jeszcze obszerniejszego materjału dowodowego dla odrzucenia dostawy. Jako metodę dla powyższego oznaczenia, przyjęliśmy zmodyfikowaną metodę Schläpferowską przy zastosowaniu aparatury (kolby dystylacyjnej, chłodnicy i odbieralnika) typu jaki się przy pracach w Chemicznym Instytucie Badawczym okazał najpraktyczniejszy. Tolerancję (różnicę między dwoma oznaczeniami) przyjęliśmy równą jednej podziałce kieliszka miarowego, służącego za odbieralnik.

Przy oznaczaniu ścisłem metodą ksylenową wody, jest rzeczą bardzo ważną utrzymanie w należytej czystości odbieralnika, o ile bowiem boczne ściany odbieralnika nie są zupełnie pozbawione wszelkich zanieczyszczeń, to ściekająca woda zatrzymuje się na nich w formie kropel, uniemożliwiających dokładne odczytanie ilości oddystylowanej wody. Zatrzymujące się na ścianach chłodnicy i odbieralnika krople wody należy spychać na dno odbieralnika zapomocą piórka gęsiego zwilżonego ksylenem. Zebrane w odbieralniku dystylaty należy zanurzyć na parę minut w ciepłej wodzie celem przyśpieszenia rozbicia emulsji, a następnie odczytywać po doprowadzeniu całości cieczy do temperatury odniesienia.

3. Dystylacja.

Smoły potrzeba do dystylacji 500 *g*.

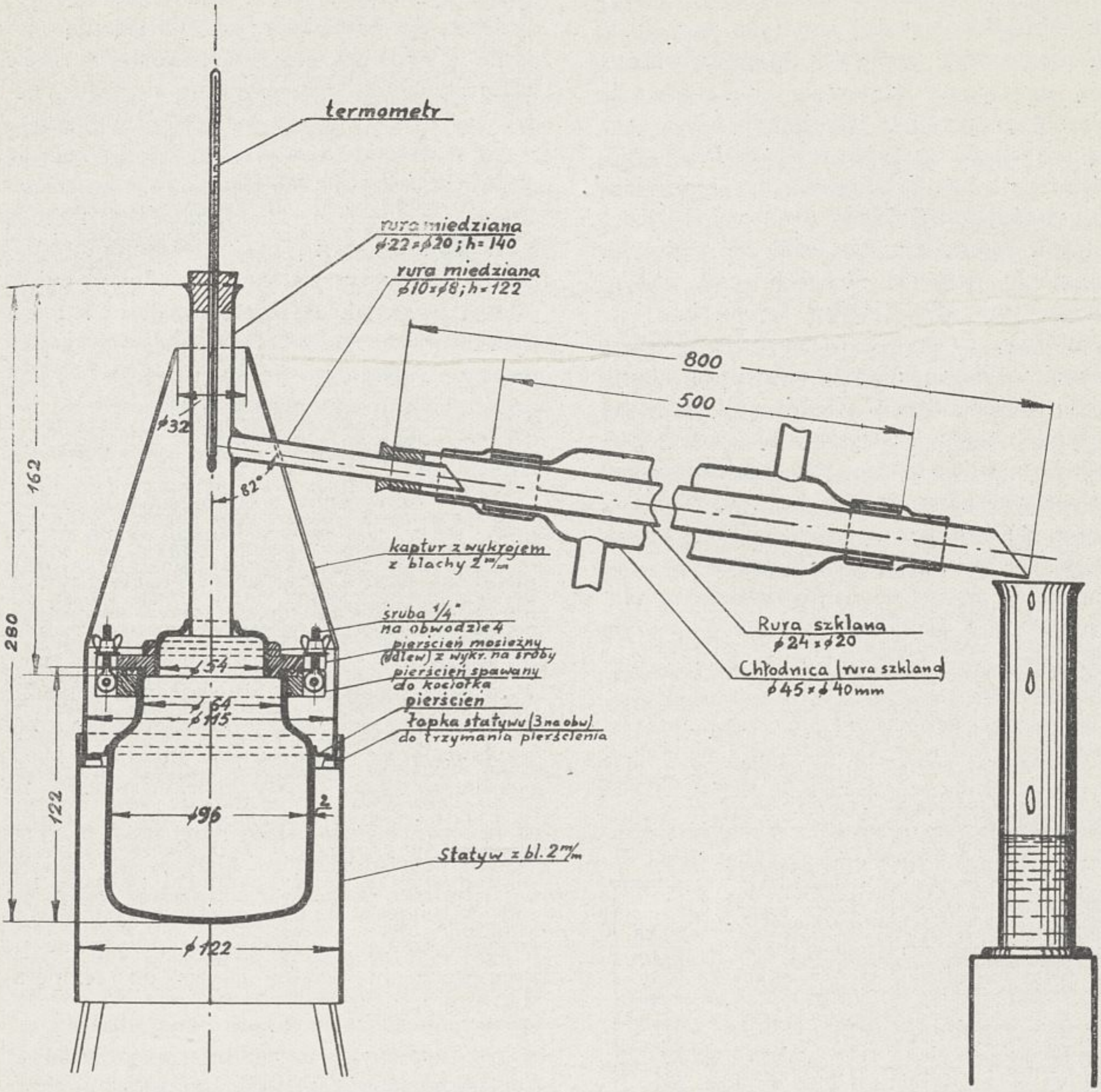
1) Naczynie do dystylacji: kolba miedziana, według rysunku.

2) Termometr: Englera, 9 *cm* zanurzenia.

3) Chłodnica: rura szklana 800 *mm* długa, 20 *mm* szeroka, na końcu ukośnie ścięta z płaszczem wodnym *ok* 500 *mm* długim. Pochylenie chłodnicy takie, by wylot znajdował się o 10 *cm* poniżej wlotu.

4) Odbieralniki: Dla frakcji I (do 170⁰) wytarowany cylinderek szklany pojemności 10 cm^3 z podziałką co 0,1 *cm*. Inne frakcje zbiera się w tarowane kolbki o możliwie szerokich szyjkach. Zestawienie aparatu dystylacyjnego według rysunku 4.

Dystylację należy tak uregulować, żeby na sekundę przechodziły dwie krople. Poszczególne frakcje zbiera się oddzielnie i waży. Zmiana odbieralników następuje przy przepisanych temperaturach (p. tabl. I) bez przerywania procesu dystylacji. Dystylaty od 300—350⁰ określa się jako oleje antracenowe. Wodę zbierającą się wraz z olejami lekkiemi w 1 frakcji (do 170⁰) oznacza się przez dokładne odczytanie jej



Rys. 4.

objętości przyjmując wagę 1 $cm^3 = 1$ *g*. Pozostałość podystylacyjną (pak) waży się i bada na punkt zmięknienia, metodą pierścienia i kuli.

Badanie produktów smołowych przez dystylację, jest jedną z najważniejszych prób, gdyż pozwala ono wglądnąć szczegółowo w jakość smoły i zdać sobie sprawę ze stopnia jej uszlachetniania i olejów wchodzących w jej skład. Odnośnie do aparatury, to stosowana dotychczas zwykła dystylatorka, okazała się niepraktyczną. Przedewszystkiem przy pracy z taką kolbą, nasuwają się trudności odnośnie do znormalizowania jej wymiarów. Fabryk szkła chemicznego w kraju nie posiadamy i należałoby, w razie ustalenia jakichkolwiek ścisłych wymiarów takiej kolby zamawiać tego typu kolby zagranicą, co przy konieczności posiadania zawsze pewnego zapasu naczyń, pociągnęłoby za sobą znaczne koszty. Dalszemi ujemnemi stronami kolby szklanej są: trudność w jej myciu, niebezpieczeństwo pęknięcia w czasie dystylacji, zwłaszcza przy użyciu szkła niezupełnie pierwszej jakości, oraz konieczność stosowania dużych i silnych palników dla osiągnięcia wyższych temperatur przy dystylacji. Tym kłopotom przy dystylacji staraliśmy się zapobiec projektując kociołek miedziany, wewnątrz niklowany, specjalnego kształtu, pozwalający na łatwe mycie oraz dostęp do wnętrza. Szczegóły tego roz-

wiązania są łatwe do zrozumienia z załączonego rysunku. Odnośnie do samego procesu dystylacji, to załączamy poniżej tabliczkę zestawiającą wyniki dystylacji tej samej smoły w kolbie dystylacyjnej ze szkła Pyrex typu zwykłego handlowego, oraz w projektowanej przez nas kolbie.

Porównanie wyników dystylacji z kolby szklanej (pyrex) z kociołkiem miedzianym typu Chemicznego Instytutu Badawczego:

Produkt dystylowany: smoła „preparowana".

Frakcja		I szkło	II szkło	III miedź	IV miedź
Woda		0,52	0,54	0,52	0,52
Olej lekki	do 170^0	0,32	0,36	0,36	0,31
„ średni	do 270^0	21,04	23,42	21,06	21,13
„ ciężki	do 300^0	7,78	6,02	6,91	6,15
„ antrac.	do 350^0	15,14	14,01	13,79	14,35
Pak twardy		54,38	54,77	56,65	56,88
Straty		0,82	0,88	0,71	0,66

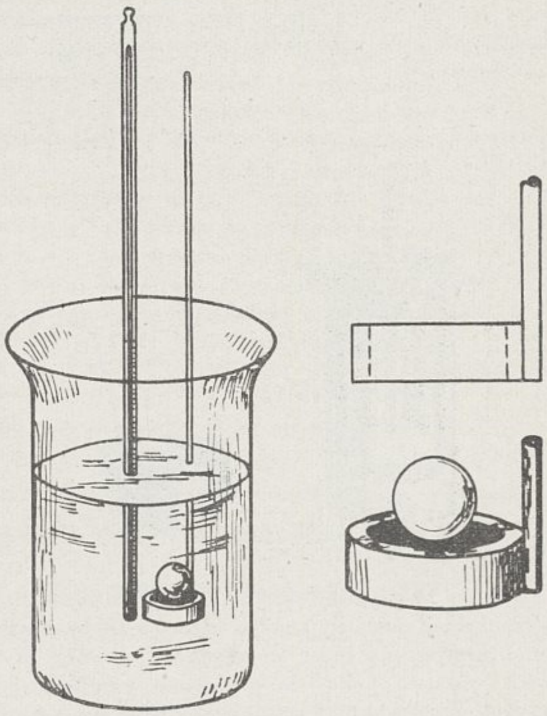
Wadą kolby miedzianej jest niemożność obserwowania zachowania się produktu dystylowanego w czasie dystylacji, co przy smołach silnie zawodnionych może grozić przerzuceniem, tego jednak niezawsze można również uniknąć i przy kolbach szklanych, przy normalnych natomiast smołach drogowych niebezpieczeństwo to prawie że nie grozi.

Odnośnie do chłodnicy, to chłodnica w formie zwykłej rury szklanej, jak się to z naszych doświadczeń okazało, nie zawsze spełnia dostatecznie swe zadanie, gdyż istnieje możliwość strat na dystylatach, zwłaszcza niższych frakcyj. Zarzut robiony chłodnicy wodnej, że powoduje zestalanie się już w rurze wewnętrznej dystylatów, okazał się niesłuszny, gdyż wystarcza tutaj, po osiągnięciu temperatury około 200^0 zamknąć dopływ wody i wodę z płaszcza wypuścić, aby uzyskać warunki, które pozwalają dystylowanym olejom spływać w stanie ciekłym, łatwiej aniżeli to nawet jest osiągalne, przy użyciu chłodnicy bez płaszcza wodnego.

4. Punkt zmięknienia metodą pierścienia i kuli.

Powyższa metoda polega na oznaczeniu temperatury, przy której kula metalowa o pewnym ciężarze przełamuje warstwę badanego materjału zawartą w pierścieniu mosiężnym. Kula posiada średnicę 9,5 *mm* i waży 3,45—3,55 *g*. Pierścień mosiężny ma średnicę 15,9 *mm* wysokość 6,3 *mm* i grubość ściany 2,4 *mm*. (Dokładność wykonania z tolerancją ±1,5%)

Do pierścienia jest dolutowany pod kątem prostym drut mosiężny o grubości około 1,8 *mm* i długości około 10 *cm*. Oznaczenie przeprowadza się w zlewce o wymiarach: średnica 8,5—10 *cm* i wysokość około 10 *cm* (rysunek 5).



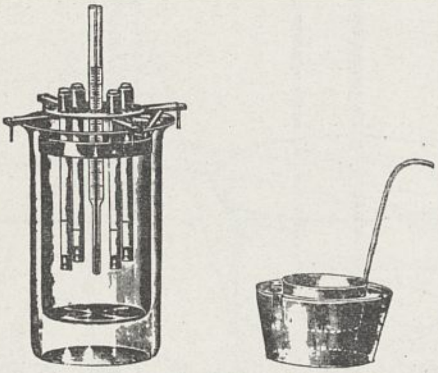
Rys. 16.

Pierścień umieszcza się na płytce mosiężnej amalgamowanej lub posmarowanej rozczynem jednej części dekstryny w 2 częściach gliceryny lub smalcem. Następnie topi się badany materjał, nagrzewając go do temperatury nie przekraczającej o 30 — 40^0 przypuszczalnego punktu zmięknienia, poczem wlewa się w małym nadmiarze do pierścienia. Płytkę wraz z pierścieniem wstawia się następnie na 15 *min* do suszarki nagrzanej do temp. około 80^0, celem wypędzenia ewentualnie zamkniętego w badanym materjale powietrza. Po ochłodzeniu, nadmiar materjału zbiera się lekko nagrzanym nożem. Zlewkę napełnia się wodą dystylowaną o temperaturze 5^0, zawiesza przy pomocy drutu pierścień w taki sposób aby dolna jego krawędź była oddalona o 25 *mm* od dna, górna zaś o 5 *cm* od poziomu wody. Kulę kładzie się na dno zlewki. Termometr umieszcza się tak, by zbiornik z rtęcią znajdował się możliwie blisko pierścienia i na równej z nim wysokości. Wodę utrzymuje się przez 15 minut przy 5^0, poczem przy pomocy kleszczy kładzie się kulę na pak w pierścieniu, i zaczyna ogrzewanie wody, w taki sposób, żeby temperatura wzrastała o 5^0 ($\pm 0,5^0$) na minutę. Oznaczenie, przy którem nie udało się podnoszenie temperatury wody o 5^0 na minutę, jest nieudałem i należy je powtórzyć. Za punkt zmięknienia uważa się temperaturę, przy której mięknięjący pak dotknie dna zlewki. Korekturę na wystający słup rtęci należy uwzględnić. Jeśli punkt zmięknienia badanego materjału leży po-

wyżej 80°, używa się gliceryny zamiast wody do napełniania zlewki, wówczas wystarczy utrzymywać zlewkę z gliceryną przez 15 *min* w temperaturze pokojowej. Dokładność tego oznaczenia wynosi: ±1°.

Powszechnie dotychczas używaną metodę Kraemer-Sarnow'a pozostawia się w użyciu do dn. 1. I. 1931 roku, z tem, że przed tym terminem zostaną podane do wiadomości zainteresowanych dane porównawcze.

Określenie punktu zmięknienia metodą Kraemer-Sarnow'a. (rysunek 6).



Rys. 6.

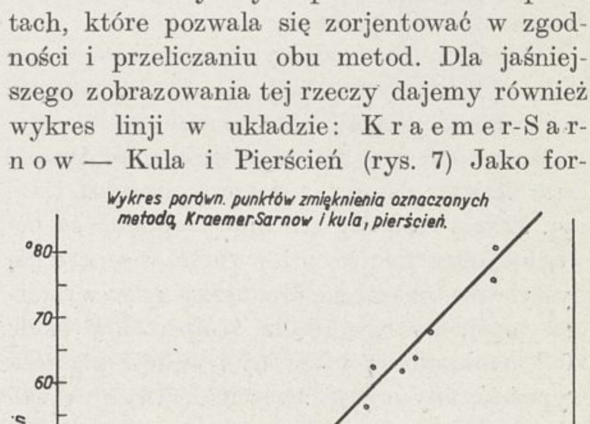
Około 25 *g* paku, otrzymanego jako pozostałość po dystylacji badanej smoły, ogrzewa się w blaszanem naczyniu na łaźni olejowej do zupełnej płynności (warstwa paku około 10 *mm*). Odpowiednio przygotowane rurki (10 *cm* długości, 6—7 *mm* światła, z kreseczką na wysokości 5 *mm* z obu stron otwarte) napełnia się badanym pakiem. Napełnienie rurki odbywa się w następujący sposób: stopiony pak wlewa się od góry po ustawieniu żelaznego pręta na wysokości kreski. Po zastygnięciu paku rurkę obrównuje się i oczyszcza z zewnątrz. Ponad warstwę paku wlewa się 5 *g* rtęci do rurki i zestawia przyrząd. Przyrząd składa się z dwu zlewek, zewnętrznej i wewnętrznej, wypełnionych wodą do jednakowego poziomu. Zlewka wewnętrzna umieszczona jest w specjalnym kołnierzu, opierającym się o krawędzie zlewki zewnętrznej; z góry obie zlewki zaopatrzone są pokrywą z otworami na rurki z pakiem (2 lub 4) oraz termometr. Rurki zawiesza się w pokrywie, uprzednio nałożywszy na nie obrączki kauczukowe. Poziom dolnych końców rurek z pakiem, jak również kulki termometru powinien być równy i odległy o 3 *cm* od dna zlewki. Gdy wszystko zostało przygotowane, podgrzewa się zlewkę zewnętrzną tak, by temperatura wzrastała o 1° na minutę. Temperatura przy której nastąpi przebicie warstwy przetopionego paku i wylanie się rtęci na dno naczynia jest temperaturą zmięknienia paku. Dokładność oznaczenia ±1,5°.

Jeżeli punkt zmięknienia według Kraemer-Sarnow'a nie leży w granicach od 60° do 75°, należy przeprowadzić poprawkę procentów zawartości olejów antracenowych, jak również i paku. Poprawkę oblicza się w ten sposób, że na każde 1,5° różnicy punktu zmięknienia, odbiegających od podanych granic w górę (60—75°), należy odliczyć od zawartości olejów antracenowych po jednym procencie i to dodać do ilości procentów paku; odwrotnie, odejmuje się, jeżeli punkt zmięknienia paku leży poniżej przepisanych granic.

Ustalono tutaj nomenklaturę określającą dane, które oznacza się zapomocą aparatów Kraemer-Sarnow'a i metody kuli i pierścienia jako punkt zmięknienia, w przeciwstawieniu do punktu topliwości, którego na powyższych aparatach oznaczać nie można. Odnośnie do samych metod, to oddawna już w Europie używaną metodę Kraemer-Sarnow'a wypiera obecnie w szybkim tempie amerykańska metoda kuli i pierścienia. Metoda ta w porównaniu ze starą metodą Kraemer-Sarnow'a przedstawia rzeczywiście szereg zalet jak n. p. większą zgodność wyników, łatwość zestawienia aparatury do badania i łatwość czyszczenia. Jako przykład dajemy zestawienie porównawcze szeregu oznaczeń tego samego paku w obu aparatach.

Kraemer-Sarnow	67,	66,5	68,	67,°
Kula-Pierścień	76,	76,	75,5	75,5°

Tak więc przejście na metodę kuli i pierścienia uważamy za zupełnie celowe i racjonalne. Odnośnie do przejścia z jednej metody na drugą, to dajemy tutaj zestawienie szeregu oznaczeń identycznych paków na obu aparatach, które pozwala się zorjentować w zgodności i przeliczaniu obu metod. Dla jaśniejszego zobrazowania tej rzeczy dajemy również wykres linji w układzie: Kraemer-Sarnow — Kula i Pierścień (rys. 7) Jako for-



Rys. 7.

mułę pozwalającą przeliczać stopnie K r a e m e r-S a r n o w'a na Kulę i Pierścień można z pewnem przybliżeniem przyjąć formułę

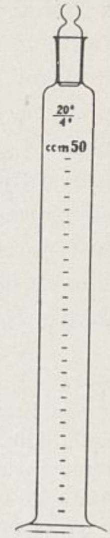
K. i P. = 1,037° K. S. +7,2°[1])

K. S. = 0,964° K. i P. —7,2° przybliżenie ±2°.

Zaznaczamy, że dane te odnoszą się wyłącznie do paków ze smół pogazowych i koksowniczych. Odnośne dane w stosunku do asfaltów i produktów mieszanych ogłosimy później.

Odnośnie do poprawki zawartości olejów w paku, to przeliczenie to jest jedynie przybliżonem, daje jednak pewne wyniki orjentacyjne. Dla sprawdzenia tego przeliczenia rozcieńczaliśmy pak o temp. zmięknienia Kr. - S. 67.0 a 75.5 K. i P. zmiennemi ilościami oleju antracenowego, z którego usunięto antracen przez krystalizację. Wyniki były następujące:

5. F e n o l e. Do cylindra kalibrowego w $\frac{20^0}{4^0}$ o pojemności 50 cm^3 z korkiem szlifowanym, z podziałką co 0,2 cm^3 (rysunek 8) wlewa się dokładnie 25 cm^3 ługu sodowego 10% podgrzanego do 50°, następnie dodaje ściśle 25 cm^3 olejów średnich (frakcja 170°—270°) również podgrzanych do 50°. Zatkawszy korkiem wstrząsa się mocno jego zawartość przynajmniej w ciągu 5 *min*, poczem wstawia się cylinder do łaźni wodnej dostatecznie głębokiej, by ciecz w nim zawarta była cała otoczona wodą o temp. 50° i pozostawia tam aż do wyraźnego rozdzielenia się obu warstw cieczy (najmniej 20 *min*). Zawartość objętościową fenoli odczytuje się bezpośrednio z przyrostu (ponad 25 cm^3) dolnej warstwy cieczy.



Rys. 8.

Z proponowanych tu dwóch metod t. j. metody objętościowej bez późniejszego wytrącania związanych przez ług kwasów i z wytrącaniem, wybraliśmy metodę bezpośredniego oznaczania fenoli bez

Dla aparatu	Kr.-S.	5%	oleju	temp.	zmięk.	rzeczywista	58	obliczona	59,5
„	„	10%	„	„	„	„	48	„	52
„	„	15%	„	„	„	„	42.5	„	44,5
„	„	20%	„	„	„	„	38.0	„	37,0
„	„	25%	„	„	„	„	28.0	„	29,5

Zgodność więc wyników jest 2±°.

To samo doświadczenie (dla wypośrodkowania przeliczenia) zrobiliśmy z aparatem Kula i Pierścień. Wyniki były następujące:

zas. temp. zmięk. paku 75.5°

5%	oleju temp. zmięk.	68.0°	co	odpow.	obniżce	na	1%	oleju	w	paku	1.5°
10%	„ „ „	63.0°	„	„	„	„	1%	„	„	„	1.25°
15%	„ „ „	51.0°	„	„	„	„	1%	„	„	„	1.63°
20%	„ „ „	48.5°	„	„	„	„	1%	„	„	„	1.35°
25%	„ „ „	38.5°	„	„	„	„	1%	„	„	„	1.48°

czyli średnia obniżka na zawartość 1% oleju w paku = 1.445° ∞ 1.45°

Odnośnie do granic temp. zmięknienia to wystarczy tutaj przeliczyć

60°	Kr.-Sarn.	69.4	K. i P.
75°	„ „	85.0	„ „

Zaznaczamy jeszcze raz, że powyższe dane odnoszą się tylko do smół pogazowych, a nie do asfaltów lub smół stabilizowanych.

późniejszego wytrącania, jako dostatecznie dokładną i dającą się daleko ściślej znormalizować, niż metoda z wytrącaniem. Z tychże samych powodów przyjęliśmy jako naczynie do powyższego oznaczenia zwykły dokładnie kalibrowany cylinder, który coprawda przy późniejszem oddzielaniu warstwy oleistej od ługu, jest może mniej wygodny; pozatem jednak oznaczenie robione w sposób przez nas opisany, nie wymaga specjalnej wprawy ani zbyt zawiłej aparatury.

[1]) Formuła powyższa jest wygodniejszą trawestacją formuły

$$°K.\ i\ P. = \frac{56}{54}\ °K.\ S. + 7{,}2°.$$

podanej w podręczniku H. B ö s e n b e r g a „Untersuchung u. Auswahl d. Bitumens"; druga formuła w tym podręczniku podana daje wyniki nie pokrywające się zupełnie według naszych danych z rzeczywistością.

Co się tyczy zawartości fenoli w smole drogowej, to jest ona szkodliwa nietylko z punktu widzenia lepiszcza drogowego, lecz także liczyć się tu należy i z innemi ich szkodliwemi własnościami. Wobec jednak trudności, z jakiemi związane jest wydzielanie fenoli ze smół i następne wykorzystywanie ich lub usuwanie poza obręb fabryki, zgodzono się narazie na maksymalnie dopuszczalną zawartość fenoli do 4% w smole, z tem jednakowoż zastrzeżeniem, że producenci powinni dążyć do możliwego obniżenia tej zawartości.

6. Naftalen. Dla określenia naftalenu, całą pozostałość po wydzieleniu fenoli, zebraną na gorąco z nad ługu, podgrzewa się dla rozpuszczenia naftalenu, dobrze miesza i studzi do 15°, utrzymując w tej temperaturze w ciągu pół godziny. Wydzielony naftalen odsącza się od olejów na lejku Büchnera przez sączek Schleicher i Schüll Nr. 597 z obwódką białą, przy pomocy pompy ssącej, poczem celem odciągnięcia resztek oleistych i całkowitego wysuszenia, wykłada się na porowaty talerz z porcelany niepolewanej. Po dokładnem wysuszeniu przez wyciśnięcie i rozgniecenie łopatką, zebrany naftalen waży się i oblicza procentową zawartość.

7. Antracen surowy. Odważa się około połowy ilości frakcyj od 300—350° (oleje antracenowe) poczem ostudziwszy do 15°, utrzymuje w tej temperaturze w ciągu pół godziny. Wykrystalizowany antracen odsącza się na lejku Büchnera przez sączek Schleicher i Schüll Nr. 597 z obwódką białą przy pomocy pompy ssącej i kładzie na talerz porowaty z porcelany niepolewanej celem osuszenia i całkowitego pozbawienia części oleistych. Zebrany antracen należy zważyć i stosując przeliczenie, określić procentową jego zawartość w badanej smole.

Oba te oznaczenia są ściśle konwencjonalne i wymagają zachowania podanych warunków oraz pewnej biegłości w robotach laboratoryjnych[1]); największych ostrożności wymagającą czynnością obu tych oznaczeń jest suszenie i oddzielanie wykrystalizowanych produktów od części oleistych, które odbywa się na talerzu z porowatej niepolewanej porcelany. Niestety wszelkie próby praktycznego czyszczenia na innych drogach zawiodły, tak, że zmuszeni byliśmy do zredagowania tego oznaczenia w powyższem brzmieniu przy uwzględnieniu dość dużej tolerancji.

Naftalen i antracen zawarte w smole drogowej są czynnikami ujemnemi, jak wogóle składniki posiadające dążność do krystalizacji. Dlatego też podano w tablicy I cyfry maksymalne, których przekroczenie jest niedopuszczalne, a których obniżenie wpłynie raczej dodatnio na jakość smoły. Sprawa przedstawia się odwrotnie z t. zw. olejem antracenowym, który jest uważany raczej za składnik dodatni.

8. Węgiel wolny. 2 *g* smoły odważone w tarowanej erlenmeyerce rozpuszcza się w 50 *cm*³ zimnego chemicznie czystego benzenu. Po osadzeniu się wolnego węgla zlewa się ostrożnie benzen przez sączek (Schleicher i Schüll Nr. 597 z białą obwódką o średnicy 12½ *cm*) uprzednio przemyty benzenem, wysuszony w suszarce w temperaturze 105° i dokładnie zważony. Wolny węgiel starannie przemywa się benzenem, przenosi na sączek i przemywa powtórnie najmniej 500 *cm*³ gorącego benzenu. Całkowita ilość użytego benzenu powinna wynosić przynajmniej 600 *cm*³. Sączek wraz z osadem wysusza się w 105° i waży i oblicza procentową zawartość.

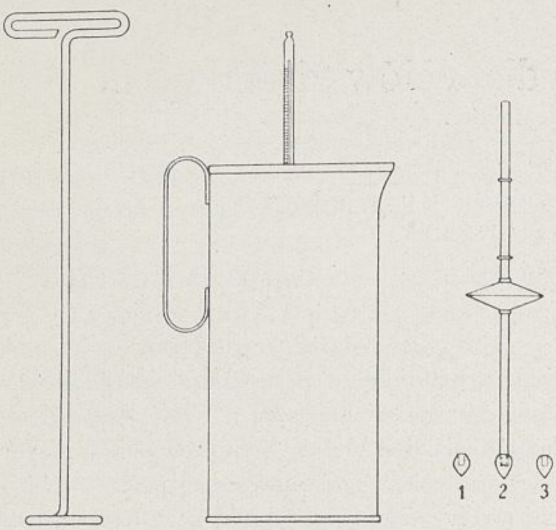
Wszystkie ważenia sączków należy wykonywać w zamkniętem naczyniu wagowem. Procentową zawartość wolnego węgla obliczyć jak wyżej. O ile na ściankach erlenmeyerki, w której uskutecznione było rozpuszczanie smoły, pozostaje jakikolwiek osad, należy po wysuszeniu w 105° powtórnie ją zważyć i przyrost na wadze dodać do ilości otrzymanego węgla.

Przy tem oznaczeniu zaproponowano dwie metody: metodę benzenową, angielską i metodę pirydynową opracowaną przez Niemców, a zmodyfikowaną na Politechnice Warszawskiej. Metoda pirydynowa przedstawia szereg wad, chociażby między innemi szkodliwość par pirydyny, oraz kosztowność tego odczynnika. Zgodzono się zatem na angielską metodę benzenową, która jest bardzo łatwa i przy zachowaniu normalnych ostrożności laboratoryjnych daje zupełnie dobre i pewne wyniki.

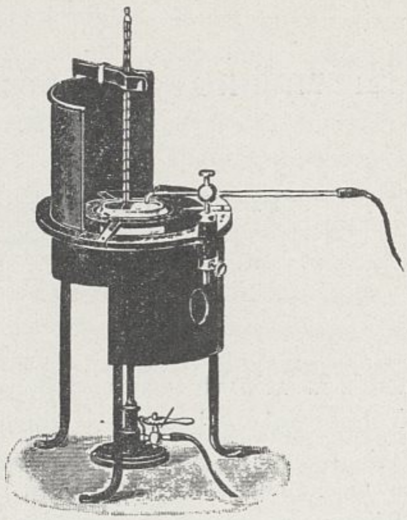
Dużą rozpiętość w zawartości t. zw. wolnego węgla, tłumaczy się tem, że jakkolwiek, o sprawie tej wiele powiedzieć dziś jeszcze nie można, to obecność jego uważana jest za pożyteczną.

9. Wiskoza według Hutchinson'a. Lepkość albo wiskozę smoły określa czas wyrażony w sekundach, w ciągu którego „wiskozymetr" Hutchinson'a (rys. 9) cechowany, i obciążony ciężarkiem Nr. 2 zagłębia się w badanej smole od dolnej obrączki aż do górnej. Badanie przeprowadza się w naczyniu blaszanem walcowatem o wymiarach: wysokość 240 *mm*, średnica 105 *mm*. Naczynie wypełnione smołą o temperaturze 25° (z dokładnością ±0,2°) smołą prawie do pełna. Po ustaleniu się temperatury, co można przyśpieszyć przez mieszanie, wkręca się do wiskozymetru ciężarek Nr. 2 i rozpoczyna badanie. W tym celu zagłębia się wiskozymetr w badaną

[1]) Mozolne oznaczenia antracenu, jako antrachinonu, oraz naftalenu kwasem pikrynowym wykazują niepotrzebną tutaj dokładność.



Rys. 9.



Rys. 10.

smołę, uważając by zagłębiał się równo, pionowo i nie dotykał ścianek naczynia. Z chwilą, gdy poziom smoły dosięgnie dolnej obrączki wiskozymetru, uruchomia się sekundomierz. W momencie, gdy poziom smoły dosięgnie górnej obrączki wiskozymetru, zatrzymuje się sekundomierz i odczytuje ilość sekund potrzebnych na zagłębianie się wiskozymetru od dolnej obrączki aż do górnej. Pomiar uskutecznia się trzykrotnie (oczyszczanie wiskozymetru ze smoły między pomiarami zbyteczne); podaje się średnią z tych trzech pomiarów.

Tę własność smół przyjęto badać zapomocą ogólnie na świecie przyjętego wiskozymetru Hutchinson'a. Wadami tej metody są: konieczność pracy przyrządem cechowanym przez urzędy angielskie, co nieslychanie podraża koszta przyrządu, a przytem duża ilość produktu (około 2 *kg*) potrzebnego do pomiaru

Aby tę metodę nieco zmodyfikować możnaby tu wprowadzić albo decymalny aparat Hutchinson'a, który ma rzekomo dawać wyniki zgodne z normalnym aparatem, lub też wprowadzić w miejsce przyrządu Hutchinson'a specjalne wiskozymetry wypływowe dla smół, jakie się od niedawna w handlu ukazały.

10. Popiół wagowo. Sączek, wraz z zebranym na nim wolnym węglem (po oznaczeniu i zważeniu tegoż), spala się i praży w tygielku porcelanowym aż do stałej wagi i oblicza w procentach.

11. Temperatura zapłonienia w otwartym tyglu. Przyrząd Marcussona (rysunek 10). Tygiel wypełnia się badanym materjałem tak, by menisk dochodził do dolnej obrączki i wstawia do aparatu. Ogrzewanie przyrządu uskutecznia się z szybkością 2—3° na minutę. Co 2—3° przeprowadza się poziomo ponad powierzchnią badanego materjału płomyk gazowy o długości 10 *mm* tam i z powrotem. Za punkt zapłonienia uważa się moment, gdy nad całą powierzchnią próbki pojawi się niebieski płomyk.

Badanie to wprowadza się do norm, ze ze względu na niebezpieczeństwo ognia przy podgrzewaniu smoły, która może posiadać małe ilości benzenu obniżające punkt zapalności. Wprowadzenie tego określenia do norm smołowych jest rzeczą nową i sąd o tem można będzie dopiero wydać po zebraniu pewnego materjału eksperymentalnego i praktycznego.

Streszczenie.

Na żądanie Dep. IV. M. R. P. zaprojektowano i wypracowano projekt norm własności i znormalizowanych metod badań dla smół drogowych. Projekt ten po dyskusji z zainteresowanemi stronami został przyjęty. W naszym artykule podajemy drobniejszym drukiem ustalony tekst, zwykłym zaś drukiem dodajemy uwagi i motywację przyjętego tekstu.

ZUSAMMENFASSUNG.

Auf Verlangen des Ministeriums für Öffentliche Arbeiten wurden Normen für zu verlangende Eigenschaften sowie Methoden zur Untersuchung der für den Wegebau bestimmten Peche und Teere ausgearbeitet und vorgeschlagen. Das Projekt wurde, nach Rücksprache mit den interessierten Stellen angenommen. Im vorliegenden wird (im Kleindruck) der Text der Normen angegeben und mit Bemerkungen und Begründungen versehen.

Krzemianowanie wapniaków dla celów drogowych.

Silicatage de calcaire routier.

S. MANTEL

Dział Przemysłu Nieorganicznego Chemicznego Instytutu Badawczego.

(Nadeszło dnia 16 lutego 1930 r.)

Komunikat 18.

I.

Jednem z naczelnych zagadnień doby obecnej w Polsce, jest rozbudowa i przebudowa sieci dróg. Z chwilą rozpowszechniania się pojazdów mechanicznych problem ten nabiera coraz większego znaczenia ze względów gospodarczych i politycznych. O znaczeniu dróg mogą świadczyć choćby daty statystyczne komunikacji autobusowej. Gdy w roku 1927 liczba pasażerokilometrów wynosiła dziennie 2.361.000, w roku 1928 wzrosła do 4.490.000. Stan dróg w Polsce już przed wojną był bardzo mierny, wojna dokonała prawie zupełnego zniszczenia, tak, że obecnie musi się zwrócić bardzo wytężoną uwagę na doprowadzenie ich do jakiego takiego stanu.

Najlepszem rozwiązaniem byłoby niewątpliwie wybudowanie odpowiedniej ilości dróg o nawierzchni asfaltowej, smołowej, lub z kostek granitowych względnie bazaltowych. Niestety, przeprowadzenie takiego planu wymaga nakładu pieniężnego, o jakim w obecnym czasie nawet marzyć nie możemy. W roku budżetowym 1927/28 wydatkowano w całej Polsce z uwzględnieniem samorządów wojewódzkich i powiatowych na cele drogowe niespełna 32 miljony złotych. Z powodu braku kapitałów musimy dlatego zrezygnować prócz dróg w miastach i okolicach podmiejskich o natężonym ruchu automobilowym oraz proponowanej przez Ministerstwo Robót Publicznych magistralnej trasy przecinającej całą Polskę, z drogich metod budowania dróg.

Prócz tego, przy obecnym stanie rzeczy, nie należy zapominać, że asfalty z rop krajowych, nie nadają się jeszcze, teraz przynajmniej napewno, do wyrobów asfaltowych drogowych, produkcja smoły pogazowej jest ściśle związaną z możliwościami produkcji koksu i nie wystarczy w razie rozwoju budowy dróg już w krótkim czasie. Podobnie sprawa przedstawia się z granitami i bazaltami, których mimo uruchomienia przez Państwo kamieniołomów wołyńskich, jest u nas stosunkowo niedużo. Budowa dróg betonowych, jednych z najlepszych wogóle, wymaga prócz szybkowiążących cementów, jakich się u nas narazie nie fabrykuje, kolosalnego nakładu kapitałów. Jest to bowiem jeden z najdroższych sposobów budowy dróg.

Dlatego też, przy budowie dróg, należy zwrócić uwagę na materjał miejscowy, co pozwoli doprowadzić możliwie dużo dróg do stanu użytecznego małym nakładem kosztów. Należy przytem specjalną uwagę zwrócić na koszty budowy i naprawy dróg.

Prawie wszędzie w Polsce mamy do dyspozycji na miejscu tani, często bezwartościowy materjał wapniaków. Wapniaki te bezpośrednio do budowy dróg się nie nadają. Zużytkowano je do tego celu przez wzmożenie ich wartości wytrzymałościowych dzięki procesowi krzemianowania, to jest przez napajanie wapniaków szkłem wodnem.

Metodę tą zastosowano po raz pierwszy w Anglji przed przeszło 20 laty, następnie w roku 1917 wybudowano drogę krzemianowaną w Szwajcarji, od roku 1922 wykonano we Francji około 1.000 *km* dróg krzemianowanych. Równocześnie prawie we wszystkich krajach europejskich przeprowadza się budowę próbnych odcinków drogowych. W ostatnich latach zastosowano tą metodę również do budowy dróg w Brazylji i Indjach. W Polsce z inicjatywy Ministerstwa Robót Publicznych, po zapoznaniu się przez delegowanego do Francji inż. Różańskiego z metodami budowy dróg krzemianowanych[1]), wybudowano od roku 1926 we wszystkich prawie województwach próbne odcinki

[1]) B. Różański. Krzemianowanie nawierzchni dróg bitych we Francji. Wiad. Stow. Członków Polskich Kongresów Drogowych Nr. 6.

drogowe z krzemianowanych kamieni drogowych, ogółem około sto kilkadziesiąt kilometrów, stosując wszędzie tylko miejscowy materjał kamienny.

Praktyczne wyniki krzemianowania są zagranicą w większości wypadków dodatnie. U nas sądzić można narazie tylko z niedługiej praktyki.

Drogi krzemianowane nadają się do lekkiego i średniego ruchu, a więc dla przeciętnego „dziennego względnego ciężaru przewożonego" do 200, przy lepszym materjale kamiennym do 400 *t* na dobę. „Względny ciężar przewożony" oblicza się przez podzielenie bezwzględnego ciężaru przewożonego przez szerokość drogi w metrach. Dla drogi więc n. p. o szerokości 5 *m* wynosi dopuszczalna ilość przewożonego ciężaru dziennie przy drogach krzemianowanych 1.000 względnie 2.000 *t* na dobę. Drogi te nadają się więc dla znakomitej większości naszych szos i dróg, gdzie przez długi jeszcze czas ruch nie przekroczy tych granic. Finansowo drogi te mimo drogiego u nas jeszcze szkła wodnego (16,5 gr za 1 *kg*) opłacają się, ponieważ koszt ich utrzymania rocznego jest w porównaniu ze zwykłemi drogami szutrowemi o połowę niższy. Analiza kosztów przedstawia się następująco:[1])

szkło wodne	53%
materjały dodatkowe	36%
robocizna i dowóz	6%
walcowanie i maszyny	5%

Sam sposób budowy dróg krzemianowanych jest bardzo prosty. Podajemy go tutaj ogólnie[2]). Jako podłoża najlepiej użyć starej jezdni odpowiednio tylko wyrównanej. W razie pozostawienia bowiem wybojów utworzą się i po wybudowaniu nowej drogi w tych samych miejscach nowe wyboje. Jezdnię należy starannie odczyścić i polać wodą. Następnie rozpościera się tłuczeń zmieszany z miałem wapiennym równą warstwą i bezpośrednio potem polewa tłuczeń połową ilości wyznaczonego do krzemianowania szkła wodnego. Następnie odwraca się tłuczeń łopatami tak, by górna warstwa tłucznia, już polana szkłem wodnem, dostała się na spód i w dalszym ciągu polewa resztą szkła wodnego. Następnie wałuje się odcinek tak długo, aż na powierzchni jezdni wystąpią plamy mieszaniny szkła wodnego i miału wapiennego. Odcinek wybudowany należy zależnie od pogody polewać jeszcze kilkakrotnie wodą, w razie deszczów rozcieńczonym roztworem szkła wodnego. Na 1 m^3 tłucznia używa się przeciętnie 40—45 *l* roztworu szkła wodnego 35° Bé. Na 1 *km* drogi zużywa się przeciętnie 500 m^3 tłucznia. Dobrze wykonana droga krzemianowana wymaga w pierwszych latach minimalnych tylko kosztów naprawy.

Sam proces krzemianowania, warunki najracjonalszego zużytkowania szkła wodnego, jego składu chemicznego, własności fizycznych, stężenia i t. d. nie zostały, jak dotąd, dostatecznie zbadane i określone. Literatura dotycząca całego tego problemu jest bardzo skromna. W praktyce kierują się jedynie doświadczeniami zdobytemi podczas budowy dotychczasowych dróg, co niejednokrotnie zawodzi.

Teorją krzemianowania i pracami laboratoryjnemi zajmowali się głównie Francuzi Geschwind, Gavelle, Deslandres, Féret[1]). Stwierdzili oni, że w procesie krzemianowania nie zachodzi zupełnie, jak możnaby się na pierwszy rzut oka spodziewać, reakcja chemiczna między krzemianem sodowym, a węglanem wapniowym w kierunku tworzenia krzemianu wapniowego. W procesie krzemianowania istotną jest dializa krzemionki zawartej w szkle wodnem, następnie zaś w procesie suszenia następuje wytrącanie krzemionki ze szkła wodnego w porach wapniaka, przyczem dużą rolę odgrywa bezwodnik węglowy z powietrza. Féret udowodnił, że faktycznie oddziaływać może na wzrost wytrzymałości wapniaków tylko krzemionka wytrącająca się „in statu nascendi". Krzemionka bowiem wytrącona jeszcze w roztworze szkła wodnego nie posiada wcale własności wiążących. Według niego, utwardzanie wapniaków polega na wydzielaniu kleistej krzemionki, która natychmiast po wydzieleniu otacza powierzchnię cząsteczek wapniaka nierozpuszczalną, mechanicznie bardzo odporną magmą. Utwardzanie

[1]) A. Preslicka. Die Silicatstrasse. M. Boerner Verl. Halle 1930.

[2]) B. Różański. l. c.

[1]) Geschwind, Gavelle, Deslandres, Feret. Genie Civile **88**. 545. (1926); Chimie & Industrie **18**. 564. (1927); Ann. d. Ponts et Chaussees **4**. 17. (1927); Genie Civil **92**. 68. (1928), Bull. Techn. de la Route Sil. Nr. 9. 135. (1929); Genie Civil, **90**. 415. (1927).

więc wapniaków według niego odbywa się tylko na powierzchni.

Laboratoryjne badania wytrzymałościowe, przeprowadzone przez Deslandres'a, mające na celu wykazać wpływ krzemianowania na wytrzymałość i własności wapniaków, dały rozbieżne rezultaty, na podstawie których nie można było stwierdzić rzeczywistej wartości krzemianowania. Dotyczy to zwłaszcza badania na wytrzymałość na zgniatanie wapniaków przed i po krzemianowaniu. Przyczyną tego jest niejednolitość materjału kamieni naturalnych użytych do krzemianowania. W naszych doświadczeniach na wniosek K. Czarneckiego, celem wyeliminowania przypadkowości, oraz niejednolitości materjału, zastosowano do badań nie wapniaki naturalne, lecz sztuczne brykiety z chemicznie czystego węglanu wapnia.

Brykiety te robiono pod różnemi ciśnieniami, co pozwoliło uzyskać całą ich skalę o rozmaitym stopniu nasiąkliwości i twardości.

Na takich sztucznych wapniakach przeprowadzono badania, mające na celu wyjaśnienie istoty krzemianowania i wykazania wpływu krzemianowania na wzrost wytrzymałości kamieni drogowych na ścieralność, zgniatanie i uderzenie, na co najbardziej są narażone kamienie drogowe.

Same badania przeprowadzono na razie na dwóch serjach brykietów z węglanu wapniowego. W pierwszej serji robiono brykiety z 120 *g* węglanu wapniowego, które prasowano w matrycy o powierzchni 45 cm^2 pod ciśnieniemi 17—1100 kg/cm^2. Brykiety te napajano trzema gatunkami szkła wodnego o stosunku krzemionki do tlenku sodowego 4,16—3,39—2,76. Szkło wodne w tych badaniach było uzyskane w laboratorjum, z wyjątkiem szkła wodnego o stosunku $SiO_2:Na_2O = 3{,}39$, które było uzyskane przez rozpuszczenie w laboratorjum stopu z fabryki F-my Karczewski, Warszawa, używanego przy krzemianowaniu dróg na próbnych odcinkach.

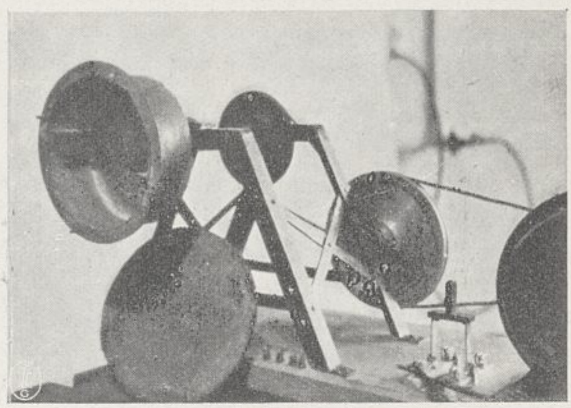
W drugiej serji przeprowadzono badania nad brykietami z węglanu wapniowego uzyskanemi w matrycy o powierzchni 10 cm^2 pod ciśnieniami 500—6000 kg/cm^2. Brykiety te napajano szkłem wodnem uzyskanem w laboratorjum Instytutu o stosunku krzemionki do tlenku sodowego równym 2,62 — 2,85 — 3,18 — 4,02. Wszystkie te cztery gatunki szkła wodnego były uzyskane w tych samych warunkach i z tych samych surowców.

Uzyskane brykiety badano w stanie niekrzemianowanym na wytrzymałość na zgniatanie w prasie systemu Richter-Martin (rys. 1) oraz na ścieralność wzajemną. Normal-



Rys. 1.

nie badania na ścieralność wzajemną przeprowadza się w bębnie Devala, używając do tego 5—10 *kg* kamienia. Wobec użycia zamiast kamieni naturalnych sztucznych brykietów można było badania te przeprowadzić w małym bębnie (rysunek 2) o średnicy 250 *mm* do którego dawano około 300 *g* badanego wapniaka.



Rys. 2.

W bębnie takim badany kamień jest o wiele bardziej narażony na uderzenie, niż w zwykłym bębnie Devala. Naszem zdaniem, odpowiada to jednak bardziej rzeczywistości, zwłaszcza przy przeważającym u nas na drogach ruchu kołowym, nie mechanicznym.

Brykiety napajano szkłem wodnem w rurach żelaznych, które celem uniknięcia zanieczy-

szczania szkła wodnego, wewnątrz parafinowano. Poszczególne brykiety były między sobą oddzielone pałeczkami szklanemi, celemu niknięcia sklejania. Rury żelazne były szczelnie zamknięte, tak, że samo napajanie odbywało się bez dostępu powietrza. Napajanie trwało zawsze 24 *godz*, czas zupełnie wystarczający do nasycenia wapniaków.

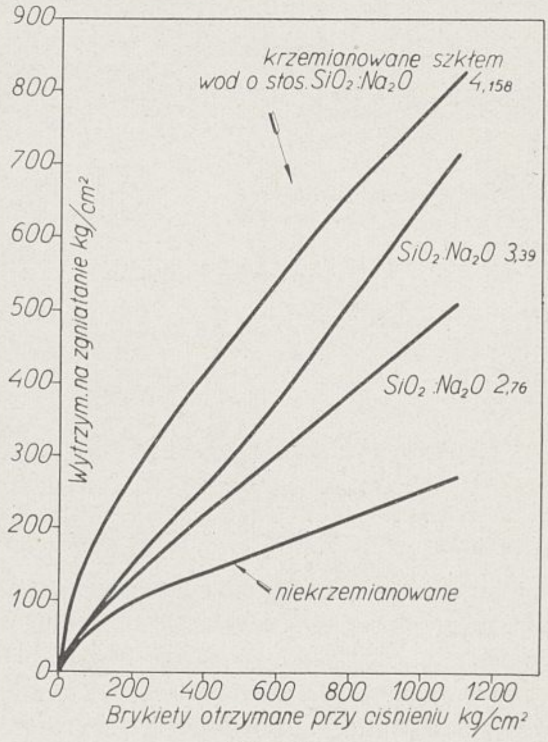
Brykiety, napojone szkłem wodnem, suszono następnie na powietrzu w temperaturze 18°, aż do uzyskania stałej wagi przez 14 dni i następnie wykonywano te same oznaczenia, co przy brykietach niekrzemianowanych.

Badania nasze potwierdziły, że w procesie krzemianowania nie zachodzi żadna reakcja chemiczna między węglanem wapnia, a krzemianem sodowym. Nie udało nam się ani razu. stwierdzić powstania krzemianu wapniowego. Mogliśmy potwierdzić natomiast słuszność poglądu badaczy francuskich na udział dializy w procesie krzemianowania.

Postępowano w ten sposób, że sztuczne brykiety z węglanu wapniowego napajano jednostronnie i następnie analizowano pojedyńcze wykrojone warstwy. Napajanie przeprowadzono szkłem wodnem o stosunku krzemionki do tlenku sodowego 4,16. W warstwie pierwszej stosunek ten wynosił 3,61, w warstwie drugiej spadał do 3,20, w ostatniej wynosił już tylko 2,51. Jak widać więc szkło wodne przechodząc przez wapniak dializuje w ten sposób, że warstwy górne są najbogatsze w krzemionkę. Warstwy te ekstrahowano i przekonano się, że gdy w warstwie pierwszej przechodzi do roztworu wodnego 22% krzemionki, w warstwie drugiej 23,5, w ostatniej zaś 26,16. Wynika z tego, że wytrącona podczas dializy krzemionka jest nierozpuszczalną w wodzie. W następującym procesie suszenia następuje hydroliza krzemionki pod wpływem CO_2 z powietrza. I tak bezpośrednio po napojeniu jest około 75% całkowitej ilości krzemionki nierozpuszczalnej w wodzie. Po 9 dniach suszenia nie rozpuszcza się już 96% całkowitej ilości krzemionki. Tlenek sodowy przechodzi do roztworu w ilości około 82%. Pozostałe 18% nierozpuszczalne jest związane w postaci wyższych, nierozpuszczalnych w wodzie krzemianów. Z badań naszych wynika, że dolne warstwy zawierają wprawdzie mniej krzemionki niż górne, trudno jednak przyjąć twierdzenie Féret'a, że tylko powierzchnia krzemianowego kamienia utwardza się krzemionką wydzieloną.

Wpływ tej osadzonej podczas procesu dializy, a następnie hydrolizy, krzemionki w porach wapniaków jest bardzo znaczny. Świadczą o tem badania wytrzymałościowe, przeprowadzone na brykietach krzemianowanych i niekrzemianowanych.

Wyniki badań na wytrzymałość na zgniatanie w pierwszej serji brykietów podaje rys. 3. Wytrzymałość ta rośnie bardzo wyraźnie i to



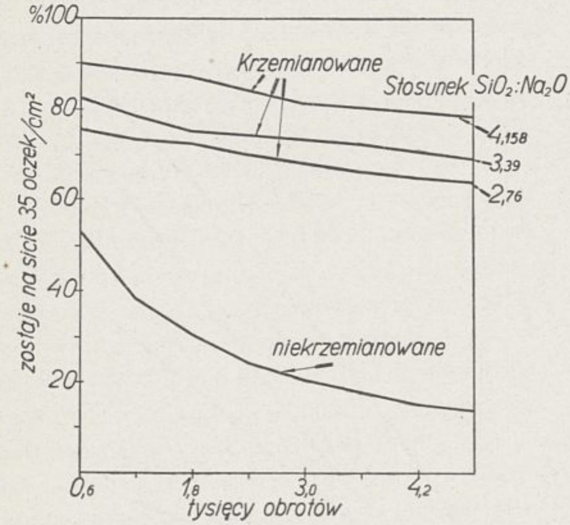
Rys. 3.

w tym wypadku zaznacza się wyraźnie zależność tego wzrostu od stosunku krzemionki do tlenku sodowego w szkle wodnem użytem do krzemianowania. Wzrost ten dosięga przy użyciu do krzemianowania szkła wodnego o stosunku krzemionki do tlenku sodowego 4,16, prawie czterokrotną wartość wytrzymałości na zgniatanie wapniaka niekrzemianowanego. Deslandres, który przeprowadzał podobne badania na wapniakach naturalnych, otrzymywał w tym wypadku liczby zupełnie niepewne, wartości dla wytrzymałości na zgniatanie częstokroć niższe po krzemianowaniu, niż przed.

Dla wapniaków o niższej nasiąkliwości, wzrost wytrzymałości na zgniatanie po krzemianowaniu szkłem wodnem o stosunku $SiO_2:Na_2O$ powyżej 3,3 jest nieduży, natomiast dla wapniaków o nasiąkliwości dużej, uzyskanych pod niższemi ciśnieniami, wzrost ten jest bardzo wyraźny. Już z tego widać, że przyjęty we Fran-

cji stosunek krzemionki do tlenku sodowego około 3,3 jako najodpowiedniejszy dla krzemianowania, jest raczej dowolny, nie poparty żadnemi istotnemi dowodami.

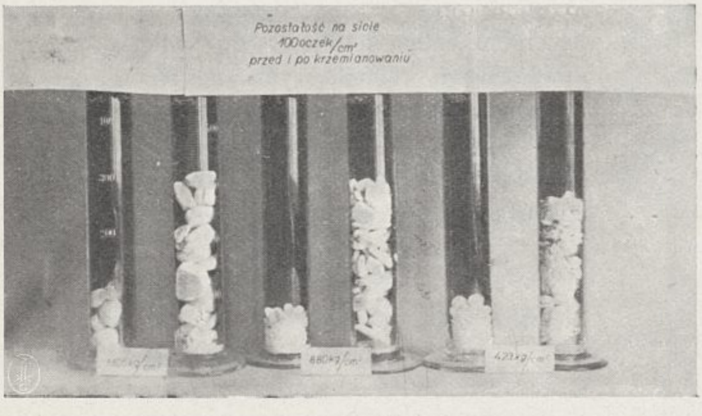
Wyniki badań na ścieralność dla brykietów uzyskanych pod ciśnieniem 423 kg/cm^2, podaje rys. 4. I w tym wypadku wzrost wytrzymałości na ścieralność wzajemną jest bardzo widoczny.



Rys. 4.

Wzrost ten i w tych badaniach jest proporcjonalnym do stosunku krzemionki do tlenku sodowego.

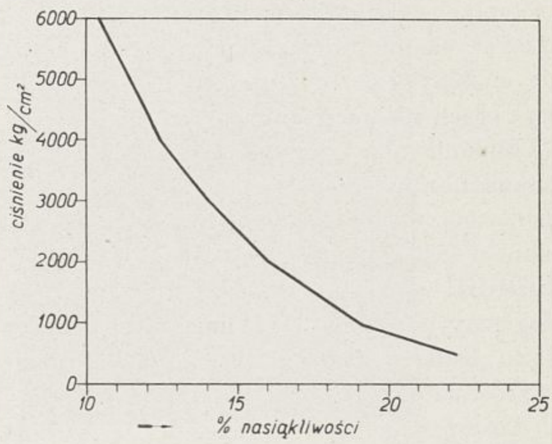
Z wyników tej pierwszej serji badań wynikałoby, że decydującym dla wartości użytego do krzemianowania wapniaków szkła wodnego, jest jego skład chemiczny, a więc stosunek krzemionki do tlenku sodowego. Badania jednak przeprowadzone w obszerniejszym zakresie w drugiej serji nie potwierdziły zupełnie tych wyników.



Rys. 5.

Druga serja badanych wapniaków obejmowała, jak już wspomniano, brykiety uzyskane pod ciśnieniami do 6000 kg/cm^2. Wykonano 8 rodzajów wapniaków pod ciśnieniami 500, 1000, 1500, 2000, 3000, 4000, 5000, i 6000 kg/cm^2. Zależność nasiąkliwości brykietów od użytego do ich otrzymania ciśnienia wykazuje rysunek 6.

Nasiąkliwość brykietów z $CaCO_3$ w zależności od stosowanego ciśnienia.



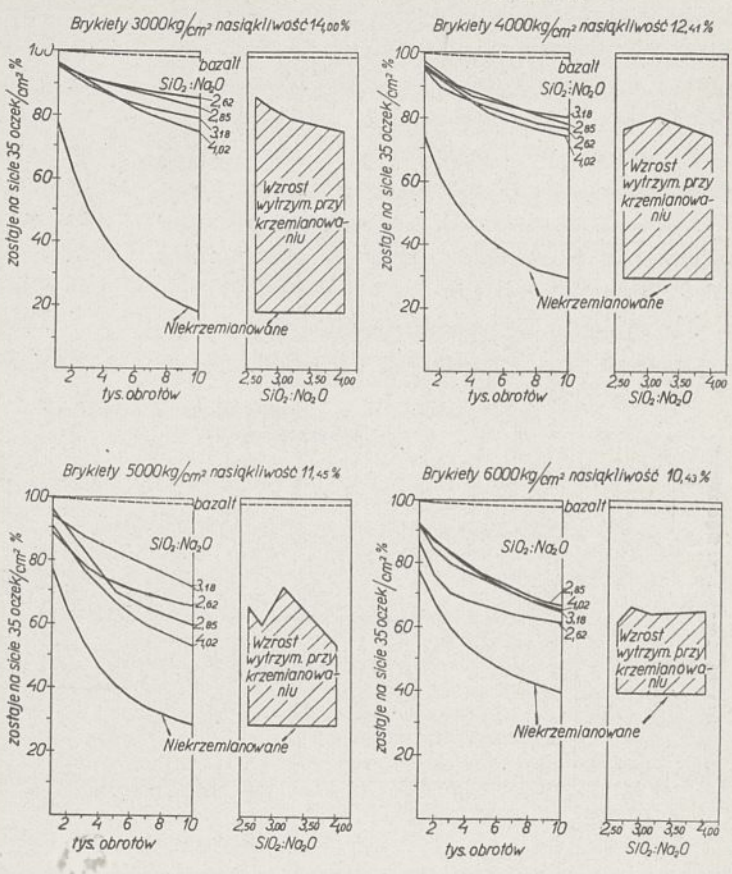
Rys. 6.

Wyniki badań na ścieralność wzajemną przed i po krzemianowaniu podają rysunki 7—14. Lewy wykres każdego rysunku podaje krzywą ścieralności brykietów niekrzemianowanych, oraz krzemianowanych czterema rodzajami szkła wodnego o stosunkach podanych wyżej i stężeniu 17%. Kreskowana krzywa na każdym wykresie podaje wynik badania na ścieralność wzajemną bazaltu wołyńskiego z Kamieniołomu Państwowego „Janowa Dolina". Badania te były wykonane dla celów porównania w sposób identyczny, jak przy oznaczaniu ścieralności wzajemnej brykietów z węglanu wapniowego w małym aparacie według rysunki 2.

W wykresie prawym każdego rysunku 7—14 podany jest procent pozostałości na sicie 35 oczek na 1 cm^2 wapniaka po 10000 obrotach bębna w zależności od stosunku krzemionki do tlenku sodowego w szkle wodnem, użytem do krzemianowania wapniaków. Dla porównania podano procent pozostałości dla brykietów niekrzemianowanych (prosta na dole wykresu) oraz dla bazaltu wołyńskiego (kreskowana prosta u góry wykresu). Przestrzeń, zakreskowana na tych wykresach, przedstawia wzrost wytrzymałości na ścieralność wzajemną przed krzemianowa-

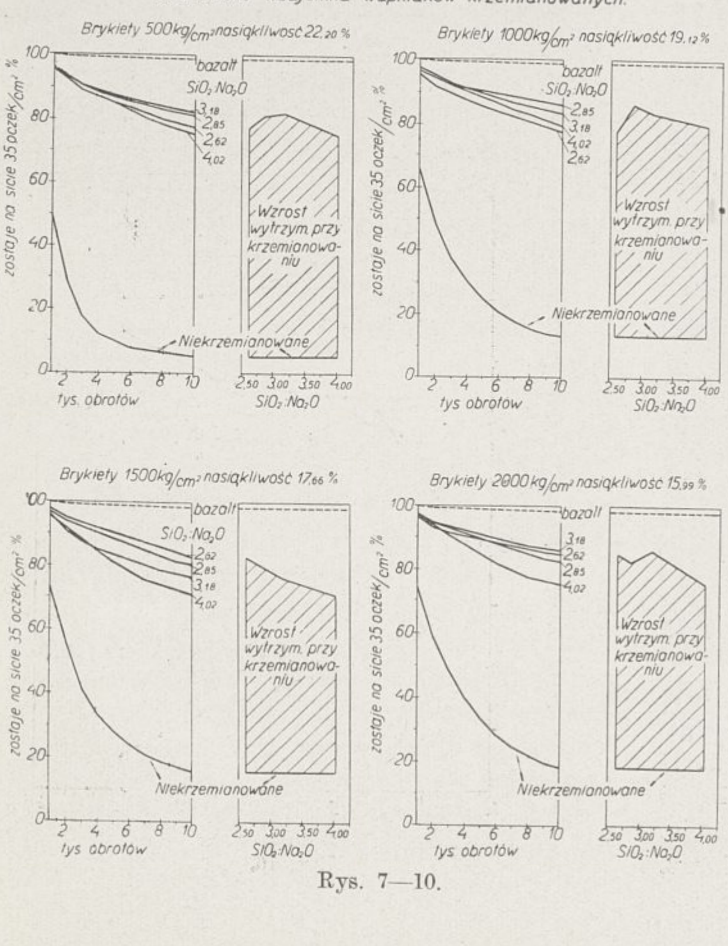
niem i po krzemianowaniu szkłem wodnem o różnych stosunkach krzemionki do tlenku sodowego, przy jednakowem naturalnie stężeniu. Jak widać z wykresów, największą wytrzymałość po krzemionowaniu szkłem wodnem, o stosunku krzemionki do tlenku sodowego równym 2,62, wykazują brykiety uzyskane pod ciśnieniem 1500 i 3000 kg/cm^2; krzemianowane szkłem wodnem o stosunku 2,85 mają największą wytrzymałość brykiety otrzymane pod ciśnieniem 1000 i 6000 kg/cm^2, uzyskane zaś pod ciśnieniem 500, 2000, 4000, i 5000 kg/cm^2 sztuczne wapniaki wykazują największą wytrzymałość na ścieralność wzajemną po krzemianowaniu szkłem wodnem o stosunku krzemionki do tlenku sodowego 3,18.

Ścieralność wzajemna wapniaków krzemianowanych.



Rys. 11—14.

Ścieralność wzajemna wapniaków krzemianowanych.



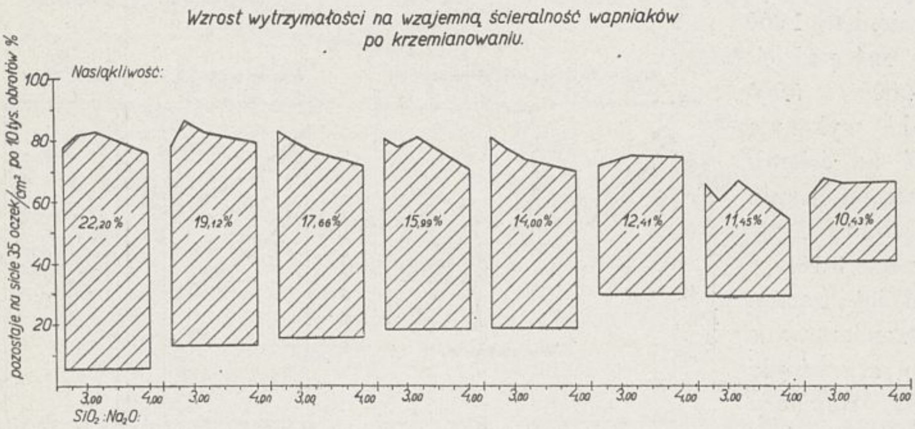
Rys. 7—10.

To, że najniekorzystniej zachowują się wapniaki krzemianowane szkłem wodnem o stosunku krzemionki do tlenku sodowego 4,02, tłumaczy się tem, że szkło wodne o tym składzie zhydrolizowało po rozcieńczeniu z bardzo obfitem wydzieleniem krzemionki, która nie znajdując się już w roztworze, nie mogła brać udziału w procesie krzemianowania wapniaków, o czem wspomina także F é r e t.

Jak widać więc z tej serji brykietów, żadne szkło wodne nie ma specjalnego wpływu na krzemianowanie. Krzywe utworzone przez odcinanie procentowej pozostałości na sicie po 10000 obrotach bębna w zależności od stosunku krzemionki do tlenku sodowego w użytym do krzemianowania szkle wodnem, mają kształt zupełnie nieregularny, nie da się wyprowadzić żadna prosta zależność między wzrostem wytrzymałości po krzemianowaniu a użytem do krzemianowania szkłem wodnem o różnych stosunkach krzemionki do tlenku sodowego. Naogół, oprócz jednego wypadku przy brykietach uzyskanych pod ciśnieniem 500 kg/cm^2, różnice w wytrzymałości na ścieralność wzajemną między temi samemi

brykietami krzemianowanemi szkłem wodnem o różnych stosunkach krzemionki do tlenku sodowego są stosunkowo niewielkie. Dlatego też przyjęliśmy, że szkło wodne użyte daje te same wyniki po krzemianowaniu niezależnie od jego składu chemicznego, naturalnie tylko w granicach stosowanych, to jest przy stosunku krzemionki do tlenku sodowego nie poniżej 2,6 i nie wyżej niż 4,0.

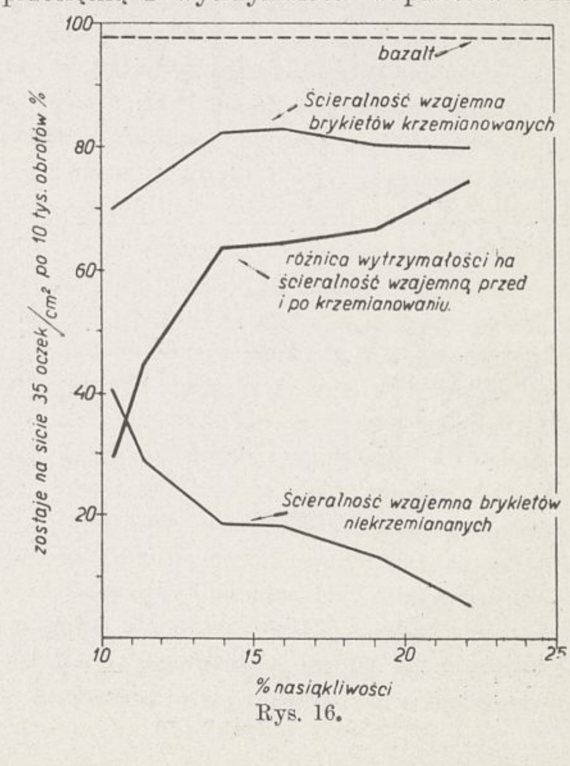
Na rysunku 15 przedstawiono wzrost wytrzymałości na ścieralność wzajemną przed



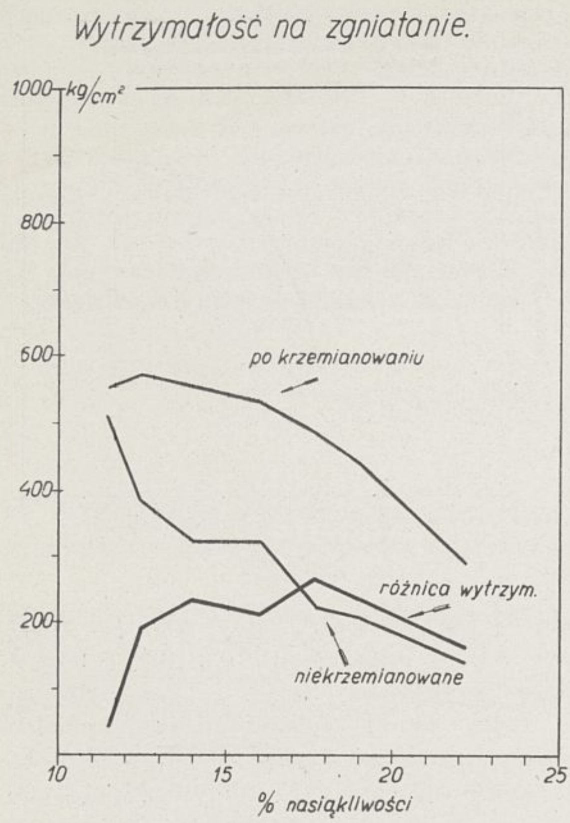
Rys. 15.

i po krzemianowaniu wapniaków o różnej nasiąkliwości. Krzywe górne przedstawiają tutaj ilości procentowe, pozostałe na sicie 35 oczek na cm^2 po 10000 obrotach bębna w zależności od składu chemicznego szkła wodnego użytego do krzemianowania, prosta dolna przedstawia ilości pozostałe na sicie dla brykietów niekrzemianowanych. Jak widać różnica między wytrzymałością na ścieralność wzajemną przed i po krzemianowaniu maleje bardzo wyraźnie w miarę spadku nasiąkliwości wapniaków. Największą jest różnica dla brykietów o nasiąkliwości 22,2% (brykiety uzyskane pod ciśnieniem 500 kg/cm^2), najniższą dla brykietów o nasiąkliwości 10,4% (brykiety uzyskane pod ciśnieniem 6000 kg/cm^2). Wykres na rys. 16 przedstawia ilości pozostałe na sicie po 10000 obrotach bębna w zależności od nasiąkliwości przed i po krzemianowaniu. Ilości podane przy krzemianowanych wapniakach, są średniemi wartościami z ilości pozostałych przy krzemianowaniu czterema rodzajami szkła wodnego. Krzywa środkowa podaje różnicę w procentach, między ilością pozostałą na sicie po 10000 obrotach bębna przed i po krzemianowaniu. Jak widać wartość ta rośnie początkowo, aż do nasiąkliwości 14% gwałtownie, poczem wzrost ten jest już tylko nieznaczny. Te więc właśnie wapniaki nadają się najlepiej w tej serji do krzemianowania, tembardziej, że i maksymum wytrzymałości na ścieralność brykietów krzemianowanych wypada właśnie dla wapniaków o nasiąkliwości 14%. Ścieralność wzajemna brykietów krzemianowanych o niższej nasiąkliwości jest już większa.

Drugą własnością, którą oznaczaliśmy, była wytrzymałość brykietów na zgniatanie. Wyniki uzyskane przy badaniu jej są zgodne z wynikami uzyskanemi przy badaniu wytrzymałości na ścieralność wzajemną. I tutaj wpływ krzemianowania na wzrost wytrzymałości jest bardzo wyraźny. Wzrost ten nie jest, podobnie jak i w poprzednim wypadku, związany ze składem chemicznym szkła wodnego, to jest stosunkiem krzemionki do tlenku sodowego. Dlatego też i tutaj na rysunku 17, przedstawiającym wytrzymałość na zgniatanie brykietów przed i po krzemianowaniu, wykreślono przeciętną z wytrzymałości wapniaków krze-



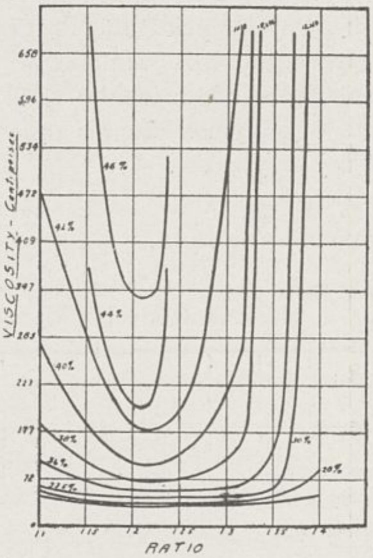
Rys. 16.



Rys. 17.

mianowanych czterema gatunkami szkła wodnego o różnych, podanych wyżej, stosunkach krzemionki do tlenku sodowego. Kształt krzywej wytrzymałości na zgniatanie w zależności od nasiąkliwości jest podobny do krzywej wytrzymałości na ścieralność wzajemną. Tylko wzrost wytrzymałości na zgniatanie wapniaków o nasiąkliwości powyżej 17% jest mniejszy, niż wzrost wytrzymałości na ścieralność wzajemną. Maksymum wytrzymałości na zgniatanie posiadają wapniaki krzemianowane o nasiąkliwości 12%, maksymum wzrostu wytrzymałości na zgniatanie wykazują wapniaki o nasiąkliwości 17%.

Badania nad tą serją wapniaków, krzemianowanych czterema rodzajami szkła wodnego o różnym stosunku krzemionki do tlenku sodowego, otrzymanemi jednak w podobnych warunkach i z tych samych surowców, pozwalają nam wyciągnąć pewne wnioski. Nie jest, jak wynika z naszych badań, decydującym dla wartości szkła wodnego dla celów krzemianowania wapniaków jego skład chemiczny, a więc stosunek krzemionki do tlenku sodowego. Naturalnie mówić można o granicach używanych, to jest przy stosunku $SiO_2 : Na_2O =$ od 2,6 do 4,0. Jako miarę przydatności szkła wodnego do krzemianowania należy przeto wybrać inną jego własność. Nie nadaje się do tego również i lepkość szkła wodnego. Jak widać bowiem z rysunku 18 (odbitka z J. Vail, Soluble Silicates in Industry, 1928. str. 145) nie jest wiskoza własnością, która nadaje się



Rys. 18.

do określenia wartości szkła wodnego do celów drogowych. Przy wyższych bowiem koncentracjach szkła wodnego, minimum lepkości leży przy stosunku krzemionki do tlenku sodowego mniej więcej 2 — 3, przyczem minimum to przesuwa się zależnie od koncentracji i jest dla nieco niższych koncentracyj bardzo niewyraźne. Jak widać z rysunku, wartości te wzrastają również na lewo od minimum i osiągają bardzo wysokie liczby przy składzie chemicznym (stosunku krzemionki do tlenku sodowego) takim, że szkło wodne nie posiada już zupełnie własności klejących i jak wykazała praktyka, nie nadaje się zupełnie do krzemianowania wapniaków. Ponieważ lepkość jest związaną z napięciem powierzchniowem, należy przypuszczać, że i ta własność nie będzie charakterystyczną dla szkła wodnego. Do oceny wartości szkła wodnego trzeba będzie prawdopodobnie zastosować oznaczenie zdolności klejenia (lepienia) szkła wodnego. Badania w tym kierunku zostały już przez nas podjęte.

Z badań naszych wynika, że krzemianowanie opłaca się najbardziej dla wapniaków o nasiąkliwości 12 — 17%. W tych granicach bowiem osiąga się zarówno maksymum wytrzy-

małości, jak i maksymum wzrostu wytrzymałości. Wapniaki, o mniejszej nasiąkliwości, coraz mniej się nadają do poprawienia ich własności przez proces krzemianowania szkłem wodnem o tej koncentracji. Należy jednak przytem jeszcze raz podkreślić, że badania te były przeprowadzone na sztucznych brykietach z chemicznie czystego węglanu wapniowego, nie można więc uzyskanych tutaj wyników stosować bezpośrednio dla wapniaków naturalnych. Znalezienie odpowiedniej skali przenoszenia będzie jednym z etapów prac naszych w najbliższej przyszłości.

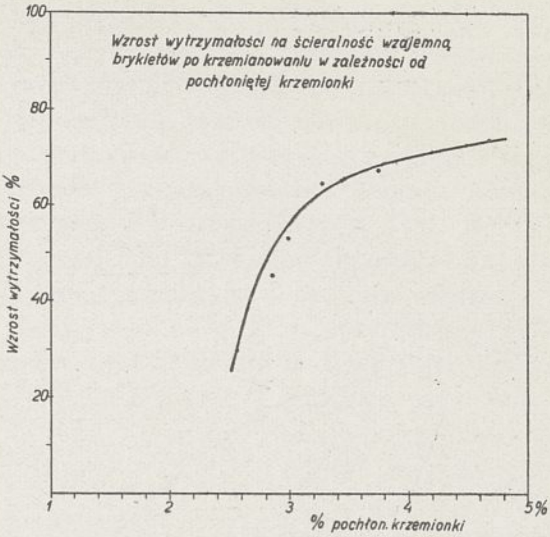
Ciekawe wyniki dała nam analiza wapniaków krzemianowanych, wyniki ich podaje tablica I.

TABLICA I.

Nasiąkliwość: %	22,2	19,2	17,7	16,0	14,0	12,4	11,5	10,4
Ilość pochłoniętej krzemionki w%:	4,34	3,51	2,97	2,70	3,09	2,27	2,54	1,78
	4,82	4,14	3,78	3,50	3,38	3,25	3,01	2,61
	4,87	3 ,63	3,67	4,08	3,33	3,43	3,01	3,28
Przeciętnie %:	4,68	3,76	3,47	3,43	3,27	2,98	2,85	2,56

Jak widać, zawartość pochłoniętej krzemionki rośnie w miarę wzrostu nasiąkliwości w krzemianowanych brykietach. Równocześnie, jak wykazuje krzywa środkowa na rys. 16 (różnica procentowa wzrostu wytrzymałości na ścieralność wzajemną przed i po krzemionowaniu). Zależność tego wzrostu wytrzymałości wyrażonego w procentach (różnica procentowej pozostałości na sicie po 10000 obrotach bębna przy wapniakach krzemianowanych i niekrzemianowanych) od ilości pochłoniętej podczas krzemianowania krzemionki podaje rys. 19.

Z rysunku tego wynika, że chcąc podnieść wytrzymałość wapniaków o małej nasiąkliwości przez krzemianowanie, należy wprowadzić do nich znacznie więcej krzemionki, niż to udaje się przy krzemianowaniu szkłami wodnemi, używanemi w tej pracy. Nasuwa się wniosek, że będzie to można osiągnąć przez krzemianowanie wapniaków o niższej nasiąkliwości szkłem wodnem o wyższem stężeniu. Wniosek ten wymaga naturalnie potwierdzenia eksperymentalnego.



Rys. 19.

P. inż. S k a l m o w s k i e m u z Drogowego Instytutu Badawczego serdecznie dziękujemy za udzielenie nam rozmaitych rodzajów kamieni drogowych, które służyły nam do celów porównawczych.

Prace nad krzemianowaniem wapniaków prowadzimy z inicjatywy Ministerstwa Robót Publicznych, w Dziale Przemysłu Nieorganicznego Chemicznego Instytutu Badawczego pod kierownictwem p. Dr. L. W a s i l e w s k i e g o.

STRESZCZENIE.

1) Proces krzemianowania wapniaków dla celów drogowych polega nie na wiązaniu chemicznem na krzemian wapniowy, lecz na wydzielaniu krzemionki ze szkła wodnego w porach wapniaka przez dializę i hydrolizę, jak już stwierdzili badacze francuscy.

2) Badania wytrzymałościowe, przeprowadzone na prasowanych brykietach z chemicznie czystego węglanu wapnia o nasiąkliwościach 22 — 10%, wykazały bardzo korzystny wpływ krzemianowania. Najkorzystniejsze wyniki dały brykiety o nasiąkliwości 12 — 17%.

3) W granicach stosunku krzemionki do tlenku sodowego od 2,6 do 4,0, skład chemiczny szkła wodnego nie ma wyraźnego wpływu na wzrost wytrzymałości wapniaków.

4) Badania analityczne wykazały, że wzrost wytrzymałości jest zależny od ilości wprowadzonej do wapniaka krzemionki. Dla wapniaków o niższej nasiąkliwości należy stosować szkło wodne o wyższej koncentracji.

RESUME.

1. Le procédé du silicatage des calcaires pour les routes est basé non sur une réaction chimique qui

donnerait comme résultat le silicate de calcium, mais, comme cela fut prouvé par des recherches françaises, il est basé sur l'absorption de l'oxyde de silice dans les pores des calcaires.

2. Les essais de résistance aux actions mécaniques, faites avec des briquettes confectionnées par pressage de carbonate de calcium chimiquement pur, leur porosité s'élevant de 10% jusqu'à 22%, ont démontré une influence très avantageuse du silicatage. Les meilleurs resultats ont été obtenus avec des briquettes à la porosité de 12 — 17%.

3. Le rapport du silice à l'oxyde de soude changeant entre 2,6 et 4,0 la composition chimique du silicate de soude n'exerce qu'une faible influence sur la resistance des calcaires aux actions méchaniques (la compression, l'usure par frottement).

4. Les recherches analytiques ont prouvé, que l'accroissement de la résistance des calcaires dépend de la quantité de silice, introduite dans les calcaires.

Pour les calcaires d'une porosité inférieure il faut appliquer une solution de silicate d'une concentration plus élevée.

Dział sprawozdawczy.

Documentation.

3. Technologja paliwa i gazownictwo.

Technologie des matières combustibles et fabrication du gaz.

Sprzężenie półkoksowni z kotłownią — A. THAU — *Feuerungstechn. 17. 165 (1929).*

Obecnie uważa się już nie prasmołę, lecz półkoks, jako główny produkt dystylacji węgla w niskich temperaturach.

W rozwoju dystylacji węgla kamiennego w niskich temperaturach widzimy wyraźnie dwa kierunki, z których jeden prowadzi do zakładania półkoksowni jako jednostek samodzielnych, których celem jest uszlachetnienie materjału mniej wartościowego i otrzymywanie zeń półkoksu w kawałkach, jako opału domowego. Drugi kierunek prowadzi do uprzedniego odgazowania tego węgla, który jest przeznaczony do spalenia pod kotłami. W tym ostatnim przypadku rozróżniamy bezpośrednie czyli stałe, lub też pośrednie czyli luźne sprzęgnięcie półkoksowni z kotłownią.

Przy sprzężeniu bezpośredniem, stałem, instalacja do dystylacji jest włączona między zbiornikiem węgla, a paleniskiem. Przy sprzężeniu luźnem, półkoksownia stoi na uboczu, a wyprodukowany półkoks doprowadza się do zbiorników z materjałem opałowym w kotłowni. W tym ostatnim przypadku urządzenia kotłowni nie wymagają żadnych zmian, jedynie paleniska muszą być takie, by można w nich spalać zarówno półkoks, jak węgiel.

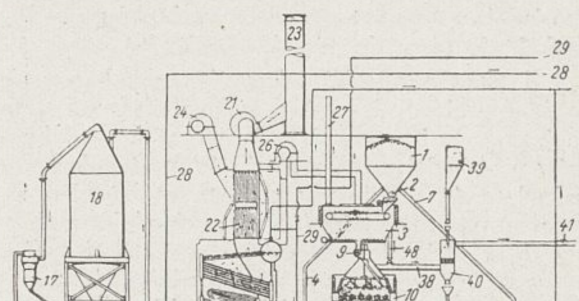
Bardzo korzystnem jest opalanie kotłów pyłem półkoksu, który ma tę przewagę nad pyłem węglowym, że przy jego zastosowaniu mniejsza jest możliwość eksplozji i samozapalności. Ujemną stroną opalania pyłem półkoksowym jest natomiast ta okoliczność, że mielenie półkoksu wymaga większego zużycia siły. Półkoks pali się łatwo, zwłaszcza jeżeli był otrzymany w piecach o ogrzewaniu wewnętrznem. Dystylacja węgla w niskich temperaturach w piecach z ogrzewaniem wewnętrznem (Spülgasschwefelofen) jest możliwa dla węgli o niezbyt wielkiem rozdrobnieniu i nie posiadających zbyt wielkiej zdolności spiekania. Podobnie ma się rzecz w generatorach.

Półkoksowanie z ogrzewaniem wewnętrznem znalazło w Niemczech duże zastosowanie dla węgla brunatnego (Lurgi, Seidenschnur, Geissen).

Dla węgla kamiennego instalacje do półkoksowania w piecach o ogrzewaniu wewnętrznem wprowadzili w Niemczech Juliusz Pintsch A. G. i Hanl.

W instalacji Pintscha przed mechanicznym rusztem umieszcza się piec szybowy, w którym gorące gazy spalinowe przechodzą w przeciwprądzie przez warstwę węgla. Hanl skonstruował cylindryczny piec pionowy, w którym umieścił mieszadło, dzięki czemu poddany półkoksowaniu węgiel nie zbija się w zbyt duże kawałki półkoksu. Piece Pintscha i Hanla są bezpośrednio połączone z kotłownią. Pośrednio lub bezpośrednio można z kotłownią połączyć instalacje półkoksowania MC. Even'a i Runge'go, oraz Nielsen'a, obydwie z ogrzewaniem wewnętrznem.

Autor szczegółowo opisuje instalację Merz'a i Mc. Lellan'a znajdującą się przy kotłowni w zakładach Babcocka w pobliżu Newcastle w Anglji. Półkoksownia może pracować zarówno bezpośrednio lub pośrednio sprzężona z kotłownią.



Załączony rysunek przedstawia schematycznie instalację Merz'a i Mc. Lellan'a.

Ze zbiornika *1* można węgiel doprowadzać do trzech miejsc, albo przez wylot *2* do suszarni *3*, albo przez rynnę *4* do leja *5* tuż przy ruszcie mechanicznym *6*, lub też wreszcie przez wylot *7* do generatora *8*. Rynna *4* służy jako wylot rezerwowy w przypadku, gdy piec do półkoksowania jest z jakiegoś powodu nieczynny. Węgiel ogrzany w suszarni *3* do temperatury 120°, przechodzi przez zamknięcie komorowe *9* do pieca do półkoksowania *10*. Półkoks po przejściu przez łamacze wychodzi z pieca przez zamknięcie komorowe *11*, wpada do ślimacznicy, która go doprowadza do paleniska (przez lej *5* na ruszt *6*), w ślimacznicy małą ilością wody z rury *13* gasi się częściowo półkoks, aby zabezpieczyć go przed samozapaleniem się w leju *5*.

Powstałe przy spaleniu półkoksu na rusztach popiół i szlaka zbiera się w skrzynkach *14*. Stamtąd odciąga się je zapomocą ekshaustora *16*, przepuszcza przez łamacz szlaki *15* i wciąga się przez odpylacz *17* do zbiornika *18*.

Gazy spalinowe, powstałe przez spalenie półkoksu na ruszcie *6*, ogrzewają kocioł wodnorurkowy *20*, przechodzą przez wentylator *21*, wymieniacz ciepła *22*, do komina *23*. Tłoczone przez wentylator *24* świeże powietrze podgrzewa się w wymieniaczu ciepła *22*, poczem przechodzi przez kanał *25* i przez szczelny zbiornik popiołu *14*, z dołu pod ruszt *6*. Trzeci wentylator *26* ssie część gorących gazów spalinowych, które suszą węgiel w suszarni *3*, poczem uchodzą przez rurę *27* na zewnątrz.

Świeża para z kotłów po przejściu przez przegrzewacz idzie rurą *28* do turbin. Parę odlotową doprowadza się przez *29* do górnej części komory do spalań *30*. W tej komorze odbywa się spalanie albo pyłu węglowego *31*, albo gazu generatorowego wchodzącego z generatora przez odpylacz *32* do palników *33*, lub też wreszcie gazu z koksowni doprowadzanego przez zegar gazowy *34* i rurę *35* do komory *30*. Powstała w tej komorze mieszanina gazów spalinowych i pary wodnej, posiadająca temperaturę 600°, wchodzi przez kanał *37* do pieca do półkoksowania *10*.

Z pieca wychodzi mieszanina składająca się z doprowadzonych gazów spalinowych, pary wodnej, pragazu i par smoły. Ta mieszanina par i gazów przechodzi przez przewód *38*, następnie przez odpylacz *40*, napełniany koksem ze zbiornika *39*, poczem przez przewód *41* i przez chłodnicę wodnorurkową idzie do aparatów czyszczących. Gaz oczyszczony wraca rurą *46* do palnika *47*, umieszczonego w tylnej części paleniska kotłowego i spala się pod kotłem.

Przy przerywaniu ruchu można gaz z pieca do półkoksowania wypuścić na zewnątrz przez rurę *48*, posiadającą wentyl, następnie przez suszarnię *3* i rurę wylotową *27*.

W dalszej części artykułu autor przedstawia sposób przeróbki prasmoły, oleju lekkiego, wreszcie omawia wydajność instalacji. *B. R.*

Wzór do obliczania wartości opałowej węgli japońskich — K. NAKAMURA — *J. Fuel Soc. Japan 8. 119 (1929).*

Istniejące dotychczas liczne wzory do obliczania wartości kalorycznej z wyników analizy technicznej, jakkolwiek przydatne dla węgli z innych zagłębi, nie dają zadawalających wyników przy zastosowaniu ich do węgli japońskich, które jako węgle młodszej formacji zawierają więcej lotnych części.

Wzory dotychczasowe nie są przydatne dla japońskich węgli dlatego, że nie zostały w nich uwzględnione następujące trzy ważne czynniki, posiadające dla węgli japońskich duże znaczenie, a mianowicie stwierdzono, że: 1) Istnieją cztery klasy węgli, które, zależnie od swej natury posiadają różne wartości kaloryczne:

a) węgle koksujące, silnie wydymające	8,800 — 8,300 *kal*
b) węgle koksujące, słabo wydymające	8,400 — 7,900 ,,
c) węgle koksujące, słabo kurczące się	8,400 — 7,500 ,,
d) węgle niekoksujące	7,800 — 6,700 ,,

2) Węgle o podobnej zdolności spiekania (za wyjątkiem wydymających się) mają tem wyższą wartość kaloryczną, im większa jest zawartość lotnych części. 3) Pewna ilość lotnych części nie bierze udziału w procesie spalania.

W wyniku gruntownych badań autor opracował wzór, dający zadowalające wyniki dla węgli japońskich. Wzór ten brzmi:

$$K = b \,.\, F + a\,(V - c.\, A)$$

(K — wartość kaloryczna (*kal*); F — węgiel stały (%); V — lotne części (%); A — popiół (%); a, b, c, — spółczynniki. Dla japońskich węgli spółczynnik b=7,800, spółczynnik c=0,1.

Wartość spółczynnika a zależy od rodzaju węgla, ilości lotnych części i zawartości popiołu: n. p. dla węgli niekoksujących, zawierających mniej niż 15% wilgoci, zaś 35 — 40% lotnych części, a=68; dla takichże węgli o 40—45% lotnych części a=70. Autor stwierdził, że podany przezeń wzór jest przydatny prawie dla wszystkich węgli japońskich. *B. R.*

Mechaniczne odwadnianie smoły. — T. WATANABE. — *J. Fuel Soc. Japan. 8. 117 (1929).*

Od dziesięciu lat zajmują się inżynierowie i chemicy japońscy zagadnieniem dystylacji węgla w niskich temperaturach. Dotychczas jednak ta gałąź przemysłu należycie się nie rozwinęła, a powodem tego jest, zdaniem autora, słaby zbyt i niska cena prasmoły.

W wyniku długich badań nad warunkami najlepszego zużycia prasmoły autor doszedł do wniosku, że prasmoła doskonale nadaje się do konserwacji drewna, posiada bowiem dużą zawartość krezoli i węglowodorów parafinowych, małą zawartość węgla i wreszcie niski ciężar właściwy.

W Japonji zużywa się rocznie 45000 *t* oleju do konserwacji drewna, jest to przeważnie olej kreozotowy, otrzymywany ze zwyczajnej smoły z gazowni lub koksowni. W małej tylko ilości używa się prasmoły, jakkolwiek jako środek do konserwacji drewna przewyższa ona znacznie olej kreozotowy.

Koniecznem jest odwodnić prasmołę przeznaczoną do konserwacji drewna. Zawartość wody może wynosić najwyżej 1%. Odwadnianie prasmoły jest jednak bardzo trudne. Autor uzyskał zadowalające wyniki używając „Sharples Super-Centrifuge".

Zawartość wody w smole i jej usunięcie zależy w pewnym stopniu od zawartości wolnego węgla, który się tam znajduje jako zawiesina; kluczem do odwodnienia smoły jest usunięcie tej zawiesiny. „Sharples Super-Centrifuge" pozwala na usunięcie ze smoły najpierw pyłu i wolnego węgla, poczem następuje odwodnienie smoły.

Autor wyraża przekonanie, że mechaniczne odwadnianie prasmoły i zastosowanie bezwodnej prasmoły do konserwacji drewna, przyczynić się może do rozwoju dystylacji węgla w niskich temperaturach. *B. R.*

12. Garbarstwo, skóra, klej, garbniki.

Tannerie, peaux, colle, substances tannantes.

Otrzymanie lakieru dla skór. — SOC. ANON. FEERICUIR. — *Pat. szwajc. 127 041.*

Stosuje się laki, zawierające substancje pochodne celulozy, z przymieszką związku tłuszczowego o charakterze kwaśnym, t. j. niezobojętnionym całkowicie czynnikiem zasadowym nieorganicznym lub organicznym. Jako przymieszki mogą być dodawane substancje, zawierające grupy CO_2H, CO_2R, kwasy jedno lub dwuzasadowe i ich estry. — N.p. jako lakier może służyć mieszanina octanu celulozy (6 cz), octanu metylu (70 cz), kwasu octowego (6 cz), octanu amylu (12 cz), glikoloetylanu (5 cz) i estru kwasu rycynolowego (3 cz). *K. D.*

Klej odporny na działanie wody. — G. H. OSGOOD. *Pat. am. 1 706 674.*

Rozpuszcza się mąkę (zawierającą białko), $Ca(OH)_2$ i krzemian sodowy w wodzie, poczem mieszaninę zarabia się z rozczynem żywicy damarowej, asfaltu i siarki w dwusiarczku węgla. *K. D.*

Produkty kondensacji jako garbniki. — F. HASSLER. — *Pat. niem. 466269.*

Produkty kondensacji, otrzymane działaniem siarki i H_2SO_4 na naftalin, ogrzewa się z węglowodorami aromatycznemi albo ich pochodnemi, zawierającemi grupy OH, NH_2 lub NH. — N.p. produkt kondensacji, otrzymany z naftalenu działaniem siarki i H_2SO_4 zgęszcz., ogrzewa się z naftalenem w odpowiednim stosunku przez 8 *godz* od 150°. Otrzymany produkt rozpuszcza się w gorącej wodzie i może służyć jako garbnik lub zaprawa dla barwień. Ogrzewając wspomniany produkt kondensacji z fenolami, naftolami, kwasami fenolokarbonowemi, aniliną, naftyloaminami, benzydyną, fuchsyną, otrzymuje się produkty rozpuszczalne w alkaljach, strącalne kwasami. *K. D*

Składniki apretów dla skór. — BRIT. DYES. CORP. — *Pat. ang. 287 222.*

Zwykłe masy apretowe zadaje się niewielkiem ilościami, np. 0,05%, soli alkalicznej, związków pochodnych wielohalogenowych fenolowych n.p. 2, 4, 6-trójchlorofenolu. *K. D.*

Unieprzemakalnienie i apretowanie skór. — A. JEREMIE. — *Pat. ang. 286 396.*

Stosuje się emulsje ciał takich, jak kauczuk lub nitroceluloza, utrwalając je następnie zapomocą czynników takich, jak sole metali n.p. ałun, octan glinu lub ałun chromowy. Równocześnie można wprowadzić w apret barwniki. *K. D.*

Emulsje dla celów garbarskich. — RÖHM & HAAS A. G. — *Pat. pol. 9321.*

Wodorotlenki metali w stanie świeżo strąconym, n.p. $Al(OH)_3$, odznaczają się szczególną zdolnością emulgowania tłuszczów i olejów. Korzystnem jest równoczesne dodanie mocznika. — Np. 10 cz. oleju kostnego miesza się z 1 cz. $Al(OH)_3$ i odpowiednią ilością wody. Otrzymuje się emulsję bardzo odpowiednią do zastosowania w garbarstwie. *K. D.*

Otrzymywanie garbników syntetycznych. — I. G. FARBENINDUSTRIE A. G. — *Pat. ang. 304454.*

Fenoloalkohole (lub kwasy ich pochodne karbonowe) kondensuje się z rezorcyną. — N.p. miesza się fenol z formaliną i ługiem, poczem mieszaninę rozcieńcza się wodą i pozostawia przez kilka dni w spokoju. Następnie zobojętnia się zapomocą H_2SO_4 i dodaje rezorcyny, wody i zgęszcz. HCl. Po kilkudniowem staniu podparowuje się ciecz w próżni i otrzymuje masę żółtawo czerwoną o wyglądzie wosku, częściowo w wodzie łatwo rozpuszczalną. — Zamiast fenolu można stosować krezol, gwajakol, tymol, kwas salicylowy, krezotynowy, zamiast CH_2O metylal, trójoksymetylen. Im więcej grup metylowych zawierają wytworzone fenoloalkohole, tem więcej należy brać rezorcyny i tem łatwiej rozpuszczają się uzyskane produkty reakcji w wedzie. W ten sposób uzyskuje się preparaty odpowiednie do garbowania skór. *K. D.*

Wiadomości bieżące.

Nouvelles du jour.

Akademja żałobna ku czci ś. p. Prof. Dr. **Stanisława Bądzyńskiego** odbyła się 8 lutego 1930 r. w auli Uniwersytetu Warszawskiego staraniem Senatu i Wydziału Lekarskiego Uniwersytetu Warszawskiego, Wydziału Lekarskiego Uniwersytetu Jana Kazimierza we Lwowie, Polskiej Akademji Umiejętności, Akademji Nauk Lekarskich, Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Towarzystwa Przyrodników im. Kopernika, Towarzystwa Biologicznego, Towarzystwa Naukowego Warszawskiego.

Uroczystość zagaił Jego Magnificencja Prof. Dr. T. Brzeski, poczem prof. dr. Stefan Dąbrowski wygłosił przemówienie, w którym oświetlił znaczenie ś. p. Stanisława Bądzyńskiego, jako uczonego i człowieka. Jako delegat U. J. K. przemówił prof. dr. W. Sieradzki, a imieniem ostatnich uczniów Zmarłego dr. J. May. Po skończeniu uroczystej Akademji obecni przeszli do Zakładu Chemji Fizjologicznej U. W., gdzie w sali ćwiczeń imienia Zmarłego nastąpiło odsłonięcie tablicy pamiątkowej, przyczem przemówił prof. dr. St. Przyłęcki następca na Katedrze Chemji Fizjologicznej.

Polskie Towarzystwo Chemiczne. W czwartek dnia 6 marca r. b. o godz. 6-ej p. p. w Duż. Audytorjum Chemicznem Politechniki Warszawskiej odbyło się posiedzenie naukowe Polskiego Tow. Chemicznego, na którem zostały wygłoszone referaty: p. prof. W. Świętosławskiego: „O konieczności standaryzacji pomiarów termometrycznych, tonometrycznych i ebuljoskopowych" i p. nż. Al. Zmaczyńskiego: „Wyniki badań w Międzynarodowem Biurze Miar i Wag oraz w Międzynarodowem Biurze Wzorców fizykochemicznych"..

Dnia 20 marca r. b. o godz. 6-ej p. p. w Duż. Audytorjum Chemicznem Politechniki Warszawskiej odbędzie się posiedzenie naukowe Polskiego Tow. Chemicznego, na którem zostaną wygłoszone referaty pp. inż. E. Trepki i inż. T. Zamoyskiego: „Polski Przemysł Chemiczny na tle stosunków światowych".

Wstęp wolny na posiedzenia naukowe Tow. dla pp. członków, studentów oraz wprowadzonych gości.

Związek Inżynierów Chemików Rzeczypospolitej Polskiej, odbył dn. 22 lutego 1930 r. swoje organizacyjne zebranie. Założycielami Z. I. Ch. Rz. P. są: Związek Inżynierów Chemików Wychowańców Politechniki Warszawskiej, oraz grono kolegów Wychowańców Politechniki Lwowskiej. Zebranie zagaił prof. dr. inż. Walenty Dominik, poczem przewodnictwo objął inż. Tadeusz Zamoyski. Po przyjęciu statutu wybrano następujące Władze Związku:

Zarząd główny: Prezes inż. B. Przedpełski, v-prezes inż. A. Sachnowski, v-prezes inż. A. Zmaczyński, Skarbnik inż. A. Mazurkiewicz, Sekretarz inż. J. Milewski. Członkowie Zarządu: inż. Z. Brzozowska, F. Groberski, B. Roga, Z. Zaleski. Zastępcy: inż. M. Głowacka, J. Lipsz, J. Szymański. Komisja Rewizyjna: inż. W. Dominik, L. Wasilewski, M. Świderek, E. Olszewski, H. Hertyk.

Zarząd Okręgu Warszawskiego: Prezes: inż. W. Jezierski, v-prezes: inż. A. Kaczorowski, Skarbnik: inż. M. Mączyński, Sekretarz: inż. J. Bobińska. Członkowie Zarządu: inż. M. Chorąży, S. Eljasz, Z. Puławski. Zastępcy: inż. I. Kowalczewski, M. Polaczek. Komisja Rewizyjna: inż. W. Karczewski, H. Starczewska, K. Pfanhauser. Sąd Okręgowy: inż. B. Missala, T. Zamoyski, K. Sommer.

Związek ma za zadanie: 1) Ochronę tytułu inżyniera chemika. 2) Pośrednictwo pracy. 3) Utrzymanie wysokiego poziomu moralnego i naukowego członków. 4) Szczegółowe informacje o kwalifikacjach moralnych, naukowych, technicznych i t. p. członków. 5) Ochronę praw i płac członków.

Zebrani wysłali depeszę hołdowniczą do Prezydenta Rzeczypospolitej. Po zebraniu odbyło się Walne Zgromadzenie Likwidacyjne Związku Inż. Chem. Wychow. Polit. Warszawskiej, który swój majątek przekazał nowopowstałemu Związkowi.

Patenty Polskie

z dziedziny technologji chemicznej za rok 1929.

Produkty fermentacji. Kl. 6.

Przeróbka owoców. Sposób—, roślin i ich odpadków. W. Matzka. 1929 r. P. P. 10684. c 3

Bielenie i farbowanie Kl. 8.

Barwniki. Sposób barwienia — ami kadziowemi. D. Gardner. 1929 r. P. P. 9845. m 3

Barwniki. Sposób barwienia i drukowania — ami kadziowemi i siarkowemi. I. G. Farbenindustrie A. - G. 1929 r. P. P. 10277. m 3

Barwniki. Sposób barwienia i drukowania — ami siarkowemi i kadziowemi włókien naturalnych lub sztucznych. I. G. Farbenindustrie A. - G. 1929 r. P. P. 10727. m 8

Zabarwienia czarne. Sposób otrzymywania— ych z białemi lub kolorowemi efektami na sztucznym jedwabiu. I. G. Farbenindustrie A. - G. 1929 r. P. P. 10275 i 10276. n 3

Barwienie. Urządzenie do — ia wyrobów włókienniczych. B. Joklové. 1929 r. P. P. 10514. a 17

ZAKŁ. GRAF. E. I D-RA K. KOZIAŃSKICH W WARSZAWIE, KRAK.-PRZEDMIEŚCIE 66.